ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 AVRIL 1947.

PRÉSIDENCE DE M. Louis BLARINGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Nous avons appris par un télégramme de Madame Robert Lespieau la mort survenue le 21 avril, à près de 83 ans, de son mari, dans leur résidence du Cannet (Alpes-Maritimes). Au nom de notre Compagnie, j'ai adressé une lettre de condoléances à Madame Lespieau et à sa famille. Je désire vous communiquer l'admiration que j'ai pour l'œuvre du savant, mon respect pour l'audace de pensée, pour le caractère intègre et la bienveillance persuasive du professeur, dont j'ai été l'élève à l'École Normale aux temps héroïques (1901) où il opposait les symboles de la théorie atomique aux notions enseignées par les grands maîtres de la notation des équivalents.

Pierre-Léon-Robert Lespieau, né à Paris le 15 juillet 1864, fut un soldat de première ligne, un chef imposant l'impression d'être un guide convaincu de l'importance de sa mission ; fils du Colonel Lespieau, un des pacificateurs du Sud-Oranais, il put rejoindre aux vacances scolaires son père nommé Général commandant la Division de Grenoble et, formé aux disciplines de la Physique et de la Chimie avant son entrée à l'École Normale (1886), il fut initié, à Grenoble, aux techniques de la Cryoscopie par François Raoult, nommé quelques années plus tard Correspondant de notre Section de Physique. Le jeune Lespieau contribua à cette distinction en introduisant les procédés simples et précis de la Tonométrie et de la Cryoscopie dans les laboratoires du Collège de France et de la Sorbonne, ayant à lutter contre l'attitude réservée des élèves de Henri Sainte-Claire Deville professant à l'École Normale. Admis au Laboratoire de Friedel, adepte des concepts de Würtz, il fut chargé de la rédaction, dans le *Supplément au Dictionnaire*, des articles *Cryoscopie*, *Ébullioscopie*, *Desmotropie* et, plus tard, de la préface du volume de Raoult, *Cryoscopie*, plus tard encore, des tableaux qui traitent de ces matières dans le *Recueil des Constantes* de la Société de Physique. Mais il était chimiste.

Un accident l'orienta dans cette voie si féconde de toute sa carrière, la repré-

sentation géométrique des formules et des réactions complexes de la Chimie organique.

Engagé, sur le conseil de son père dans un bataillon de Chasseurs, il fut, à la suite d'une chute de cheval, immobilisé durant près d'une année et lut, avec enthousiasme, les ouvrages de Würtz sur la théorie et la notation atomique; avant son entrée à l'École, il avait préparé un programme de recherches sur la synthèse des corps à liaisons multiples. L'étude de la Physique, celle de la Cryoscopie lui fournissent des preuves décisives qui atténuent, puis suppriment la réserve et parfois l'hostilité des maîtres et de leurs élèves. Agrégé des Sciences physiques et chimiques, il donne, au Laboratoire de Friedel qui le soutient, une conférence sur les résultats de Van't Hoff relatifs à la pression osmotique en y apportant une correction importante, admise par ce dernier.

Agrégé préparateur de chimie à l'École Normale en 1891, il quitte cette fonction recherchée pour l'enseignement secondaire au Collège Chaptal durant douze années; lentement, mais avec des techniques nouvelles et impeccables, il s'attache à l'étude des cas singuliers qui mettent en défaut la théorie des équivalents. Il n'hésite pas à utiliser l'acide cyanhydrique au lieu de l'eau dans les épreuves cryoscopiques et y vérifie l'hypothèse de Nernst avec la dissociation de l'iodure de potassium.

En 1897, c'est la brillante Thèse de Doctorat, *Recherches sur les épidibromhydrines et les composés propargyliques*, précédée d'un *Traité de Chimie* dont M. Brillouin écrit dans la *Revue générale des Sciences* (1906) : « Tout dans ce petit livre est disposé de manière à donner à l'élève le sens juste de ce qu'est la Chimie expérimentale, du rôle que jouent les lois chimiques dans le travail du laboratoire ». C'est la même clarté convaincante dans l'article *Sur les notations chimiques* paru (1913) dans la *Revue du Mois* et dans l'exposé substantiel sous le titre *La Molécule chimique*, ouvrage retardé par les hostilités, couronné avec le prix Jecker (1918) par l'Académie des Sciences.

J'emprunte à Haller cette appréciation qui met en évidence l'essentiel de l'œuvre et de l'enseignement de Robert Lespieau : une interprétation géométrique, puis mécanique des échafaudages réalisables par des combinaisons judicieusement agencées. Lespieau part d'un corps contesté : le propylène de Reboul, dont il rectifie le point d'ébullition ; il n'en obtient que l'isomère *cis*, mais l'utilise pour fournir une synthèse nouvelle de la quinoléine, puis de l'alcool propargylique dont l'éther méthylique fournit par hydrogénation de l'allylène sodé, premier exemple de réduction d'une fonction éther-oxyde en carbure. Oxydant le dérivé cuivreux de l'alcool propargylique, il effectue la synthèse d'un glycol biacétylénique, alors le seul exemple de ce genre.

Trait essentiel de l'œuvre si féconde de Robert Lespieau : s'attaquer à une difficulté, avec exploration minutieuse de tous les détails, par des mesures physiques délicates mais précises. Établir avec ces données définitives un plan

de campagne pour infirmer ou confirmer les relations de position et les évolutions; noter les substitutions faciles, mais avec plus de soin les résistances, souvent transitoires, des corps fragiles, en reconnaître l'agencement pour les consolider ou les détruire. C'est l'œuvre d'un tacticien consommé.

Cette maîtrise dans l'analyse et dans la synthèse des répulsions ou des affinités, il l'a communiquée à ses émules, imposée à ses élèves, mise en arrêt par la prévision, par l'instinct inné hérité du Général Lespieau. Paul L. Viguier, normalien dont je fus le confident [1], mort au champ d'honneur après avoir soutenu une thèse brillante en Sorbonne, *Recherches sur l'aldéhyde tétrolyque et quelques-uns de ses dérivés*, fut orienté par lui dans l'examen de la lenteur des réactions, la fixation d'alcool, l'hydrolyse, la condensation, l'oxydation; tout dans ce travail est l'image de la vie, de ses étapes, de ses défaillances, avec les désagrégations inévitables par la distillation.

J'évoque aussi le souvenir de Maurice Bourguel, l'auteur de *Recherches sur la préparation des carbures acétyléniques vrais* (1926), corps bien définis par R. Lespieau; notre collègue à la Sorbonne, décédé si jeune (1932), applique avec le maître l'effet Raman à l'analyse intime des composés très purs. Cette méthode, mise en œuvre ici pour la première fois, est la source d'applications multiples tant en chimie qu'en cristallographie. « Les doubles liaisons du noyau benzénique, déclarent Lespieau et Bourguel en juillet 1930 (*C. R.*, 190, p. 1504), se comportent comme les liaisons éthyléniques ordinaires, relativement à l'effet Raman; la fréquence de la raie caractéristique variant légèrement avec le composé, on peut penser qu'elle dépend des substitutions voisines et de la place de la double liaison dans l'édifice », ce qu'ils démontrent. Toujours Robert Lespieau a mis en valeur les qualités personnelles de ses collaborateurs, maîtres formés à sa discipline, comme Georges Chavanne et notre confrère M. Charles Mauguin. La liste en est longue, MM. Henri Pariselle, Recteur, Georges Dupont, Directeur scientifique de l'École Normale Supérieure, Charles Prévost, Professeur à la Sorbonne, Edmond Urion, à Nancy, R. Paul à Angers, tous savants éminents qui ont acquis et conservé la discipline intellectuelle de leur aîné.

Encouragé par Georges Chavanne, alors agrégé préparateur à l'École Normale (1901), j'ai eu la bonne fortune de suivre les leçons de Stéréochimie de Robert Lespieau, d'être par lui adapté à la lecture de cette langue singulière qu'est la Chimie organique du XXe siècle et d'y trouver l'expression imagée de la Mécanique moléculaire. Il s'agit bien de géométrie au repos, mais aussi, dans les réactions, de heurts, de combats, de répulsions, de résistances, d'ajustements par élimination partielle, en bref, de la vie dans les composés organiques; le temps joue un rôle décisif comme dans les réactions plus complexes que sont les plantes et les animaux.

---

(1) *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 988; cas des *Capsella Viguieri* Blaringhem.

Robert Lespieau m'a montré dans l'espace les composés esquissés par des tétraèdres, par des images stellaires; comme pour les physiciens devenus chimistes à son exemple, une bonne part de mes études et de mon enseignement de la Botanique sont l'écho de ces remarquables suggestions. M. Gustave Vavon me rappelait hier nos rencontres fréquentes au Laboratoire inquiétant de Robert Lespieau, imprégné d'acide cyanhydrique.

Vavon, né physicien, n'est devenu chimiste (1905), auteur de la *Stéréochimie des composés cycliques*, après avoir mis au point l'emploi et la régénération du noir de platine comme catalyseur, qu'après avoir été séduit par les images géométriques et les flèches indiquant la position et la liberté des atomes par lesquelles R. Lespieau donnait une individualité et une vie à ces symboles. Je n'ai pu vous dire les progrès qu'il a réalisés ou provoqués dans la connaissance des sucres, objet des préoccupations de toute sa longue et féconde carrière.

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Paris (1914), dispensé par son âge de toute obligation militaire, R. Lespieau désire rentrer dans le rang. Officier de Chasseurs alpins, on le demande bientôt pour diriger les études des Établissements de Pyrotechnie de Bourges, puis de Puteaux. Les installations qu'il y a faites, les perfectionnements introduits dans des fabrications réputées dangereuses, le dévouement qu'il a montré aux soldats sous ses ordres lui ont fait décerner, dès 1916, la Croix de la Légion d'honneur. A nos dernières conversations en fin 1936, en pleine fièvre de la préparation du Palais de la Découverte, je lui rappelais les heures passées trente ans plus tôt, en extase devant les miracles que Paul Villard réalisait avec les tubes de Crookes, en alerte devant ses propres cornues remplies d'acide cyanhydrique, et il m'affirmait que là n'était pas le danger. Il prévoyait la guerre récente et l'invention diabolique de la bombe atomique.

Indépendant, tenace, désintéressé, Robert Lespieau a cherché et soutenu âprement le bon combat pour l'épanouissement des techniques et des théories qu'il croyait fécondes; expérimentateur hors ligne, il a résolu les difficultés en créant des méthodes nouvelles qui bientôt furent classiques par leur généralité et leur efficacité. Il a gagné maintes batailles et donné à la Chimie organique, cette Science bien française, un élan plein de promesses dans un proche avenir.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès de M. **Édouard Chatton**, Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie, survenu à Banyuls-sur-Mer, le 23 avril 1947.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le tome 217 (juillet-décembre 1943) des *Comptes rendus*, est en distribution au Secrétariat.

M[me] **Robert Lespieau** fait hommage à l'Académie d'une Note de son Mari, récemment publiée : *Synthesis of hexitols and pentitols from unsaturated polyhydric alcohols*.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, Sir **Robert Robinson** et M. **Paul Karrer** sont élus Correspondants pour la Section de Chimie, en remplacement de M. *Frederic Swarts* et de Sir *Robert Hadfield*, décédés.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Maurice Caullery**, **Roger Heim** et **Philibert Guinier** sont désignés pour représenter l'Académie à la Conférence, organisée par la *Ligue Suisse pour la protection de la Nature*, qui se tiendra à Brunnen, du 28 juin au 3 juillet 1947.

MM. **Pierre Jolibois** et **Louis Hackspill** sont désignés pour représenter l'Académie au *XIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, qui se tiendra à Londres, du 17 au 24 juillet 1947.

PLI CACHETÉ.

M. **J. Monera** demande l'ouverture d'un pli cacheté reçu dans la séance du 19 août 1946 et enregistré sous le n° 12206.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient une Note intitulée : *Essai de géométrie*.

(Renvoi à la Section de Géométrie.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Centre national de la Recherche scientifique. *Carte de la végétation de la France au 1/20000e*, publiée sous la direction de MM. Henri Gaussen et Paul Rey. 1re Feuille, Région de *Toulouse* (présentée par M. Roger Heim).

2° The Ray Society. *The Trematoda of British Fishes*, by Ben Dawes.

THÉORIE DE LA MESURE. — *Sur les systèmes dérivants et l'extension du théorème de Lebesgue relatif à la dérivation d'une fonction à variation bornée.* Note (1) de M. **René de Possel**, présentée par M. Gaston Julia.

Reprenons les notations et définitions d'une Note précédente (2). Soient m une mesure définie dans un ensemble E et $\mathfrak{S}$ un système obtenu en associant à chaque point x de E un filtre $\mathcal{F}_x$ sur l'ensemble des fonctions mesurables non négatives.

Nous dirons que $\mathfrak{S}$ est *complètement dérivant* si pour toute fonction

(1) Séance du 14 avril 1947.

(2) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1137.

d'ensemble $\vec{\mathfrak{F}}$ dénombrablement additive, définie et à variation bornée sur tout ensemble de mesure finie, la limite

$$\vec{\mathrm{D}}(x) = \lim_{\mathcal{F}_x} \frac{\int f d\vec{\mathfrak{F}}}{\int f dm}$$

existe pour presque tout x et constitue une fonction sommable sur tout ensemble de mesure finie, et si en outre la fonction d'ensemble

$$\vec{\mathfrak{F}}'(\mathrm{B}) = \vec{\mathfrak{F}}(\mathrm{B}) - \int_{\mathrm{B}} \vec{\mathrm{D}}(x)\, dm$$

est *singulière*, c'est-à-dire identiquement nulle pour tout ensemble mesurable sans point commun avec un certain ensemble de mesure nulle.

Nous désignerons par $\mathcal{V}$ un système obtenu en associant à chaque point x un ensemble F_x de fonctions rencontrant tous les ensembles de $\mathcal{F}_x$, par A une partie de E telle que $0 < m(\overline{\mathrm{A}}) < +\infty$, et par $\mathcal{J}$ une base pour m, c'est-à-dire un ensemble de parties mesurables de E tel que tous les ensembles mesurables constituent la plus petite tribu contenant $\mathcal{J}$.

Pour qu'un système $\mathcal{S}$ de filtres soit complètement dérivant, il suffit qu'il vérifie la condition suivante :

Si l'on choisit arbitrairement $\mathcal{V}$ et A, *il existe une base $\mathcal{J}$, un ensemble* $\mathrm{A}' \subset \mathrm{A}$ [*avec* $m(\overline{\mathrm{A}'}) > 0$], *et un nombre* $\mathrm{P} > 0$ *tels que, quels que soient* $\mathrm{J} \in \mathcal{J}$ *et* $\varepsilon > 0$, *on peut trouver un nombre fini de points x_i appartenant à* $\mathrm{A}' \cap \mathrm{J} = \mathrm{A}''$, *de fonctions ψ_i appartenant à* F_{x_i}, *et de nombres* $\lambda_i > 0$, *vérifiant d'une part l'inégalité*

$$\int |\varphi_{\overline{\mathrm{A}''}} - \Sigma\lambda_i\psi_i|\, dm < \varepsilon,$$

et d'autre part, en tout point x n'appartenant pas à $\overline{\mathrm{A}''}$, *l'inégalité*

$$\Sigma\lambda_i\psi_i(x) \leq \mathrm{P}\varphi_{\mathrm{J}}(x).$$

On remarque que si cette condition est satisfaite, il en est de même de la condition B* ([1]) énoncée comme étant suffisante pour que le système $\mathcal{S}$ soit fortement dérivant.

L'énoncé ci-dessus se réduit au théorème classique de Lebesgue dans le cas où m est la mesure de la droite, considérée comme définie pour les seuls ensembles de Borel, et où $\mathcal{F}_x$ se déduit du filtre ayant pour base les intervalles contenant x en substituant à chacun de ces intervalles sa fonction caractéristique.

Terminons par la remarque suivante : soit $\mathcal{S}$ un système de filtres vérifiant la condition ci-dessus. Ajoutons à toutes les fonctions des filtres de $\mathcal{S}$ la fonction caractéristique d'un même ensemble C mesurable et de mesure nulle. Le système $\mathcal{S}_1$ obtenu n'est plus complètement dérivant, mais il vérifie toujours B*, donc est fortement dérivant.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques équations fonctionnelles et le calcul symbolique*. Note [1] de M. **Ion Cârstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

Nous considérerons, dans cette Note, quelques équations fonctionnelles classiques, dont la résolution apparaît manifeste par le calcul symbolique. Il semble qu'on ne l'ait pas encore remarqué.

1. Soit l'équation [2]

(1) $$f(x)+f(y)=f(x+y).$$

Supposons $x>0$, $y>0$ et soient

$$f(x)\supset\varphi(p),\quad f(y)\supset\varphi(q),$$

avec les notations du calcul symbolique. On aura, alors [3]

$$f(x+y)\supset\supset\frac{q\varphi(p)-p\varphi(q)}{q-p},$$

d'où la forme symbolique de (1)

(2) $$p\varphi(p)=q\varphi(q).$$

On a d'ailleurs $f(0)=0$; donc, il vient, en admettant l'existence de la dérivée f',

(3) $$f'(x)=f'(y)=C,$$

de sorte que la solution de (1) est $f(x)=Cx$ (solution valable pour toute valeur de x).

2. A cette équation se rattache l'équation

(4) $$f(x)f(y)=f(x+y),$$

que nous allons résoudre directement. Avec les mêmes notations, on obtient

(5) $$\varphi(p)[q\varphi(q)-q]=\varphi(q)[p\varphi(p)-p],$$

ou, en revenant à la fonction f et en remarquant que $f(0)=1$, il vient

(6) $$\frac{f'(x)}{f(x)}=\frac{f'(y)}{f(y)}=a,$$

ce qui nous donne la solution $f(x)=a^x$.

3. Soit l'équation

(7) $$f(x+y)+f(x-y)=2f(x)f(y).$$

On peut montrer que si $f(x)\supset\varphi(p)$, on a

$$f(x-y)\supset\supset\frac{q\varphi(p)+p\varphi(q)}{p+q}.$$

---

(1) Séance du 21 avril 1947.

(2) Voir, par exemple, É. Picard, *Leçons sur quelques équations fonctionnelles*, 1928, pp. 1 et suiv. Les exemples que nous traitons sont tous pris dans cet Ouvrage.

(3) N. W. Mc Lachlan et Pierre Humbert, *Formulaire pour le calcul symbolique* (*Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. C, 1941, p. 62).

Alors, à l'équation (7), correspond l'équation

$$(8)\qquad \frac{\varphi(p)}{p}[q\varphi(q)-q]=\frac{\varphi(q)}{q}[p\varphi(p)-p].$$

Or

$$\frac{\varphi(p)}{p}\subset\int_0^x f(\xi)\,d\xi,\qquad q\varphi(q)-q\subset f'(y),\qquad \ldots\qquad [f(0)=1].$$

Donc, on aura, l'existence des dérivées étant admise par hypothèse,

$$(9)\qquad \frac{f'(x)}{\displaystyle\int_0^x f(\xi)\,d\xi}=\frac{f'(y)}{\displaystyle\int_0^y f(\eta)\,d\eta}=\pm a^2,$$

soit

$$(10)\qquad f''(x)\pm a^2 f(x)=0,$$

dont la solution est donnée par les fonctions $\cos ax$ et $\operatorname{ch} ax$.

4. Considérons maintenant l'équation aux différences finies

$$(11)\qquad f(x+1)-f(x)=x^n.$$

On sait que si $f(x)\supset\varphi(p)$, on a

$$f(x+1)\supset e^p\varphi(p),$$

avec $f(x)=0$ pour $0<x<1$. A l'équation (11) correspondra donc l'équation

$$(12)\qquad \varphi(p)[e^p-1]=\frac{n!}{p^n}.$$

Si $x>1$, la fonction $f(x)$ sera donnée par l'intégrale de *Bromwich*

$$(13)\qquad f(x)=\frac{n!}{2i\pi}\int_{\mathfrak{B}r_1}\frac{e^{zx}}{e^z-1}\,\frac{dz}{z^{n+1}},$$

ce qui est en bon accord avec la formule donnée par Hurwitz ([4]).

5. Considérons encore l'équation (où les a_i sont des constantes)

$$(14)\qquad a_0 f(x+n)+\ldots+a_n f(x)=f_1(x),$$

à laquelle va correspondre l'équation

$$(15)\qquad \varphi(p)[a_0e^{np}+\ldots+a_n]=\varphi_1(p).$$

En posant $e^p=\lambda$, on retrouve bien *l'équation caractéristique* de Picard ([5])

$$(16)\qquad S(\lambda)=a_0\lambda^n+a_1\lambda^{n-1}+\ldots+a_n=0,$$

dont les racines permettront de trouver, par l'intégrale de *Bromwich*, la fonction $f(x)$.

([4]) Cf. E. Picard, *loc. cit.* ([2]), p. 100, ou bien Hurwitz, *Sur l'intégrale finie d'une fonction entière* (*Acta Mathematica*, 20, 1897).

([5]) *Ibid.*, p. 113.

GÉOMÉTRIE. — *Sur le système de Pfaff Codazzi-Gauss.* Note [1] de M. **Victor Lalan**, présentée par M. Élie Cartan.

Le système de Pfaff de trois équations équivalent aux équations de Codazzi et de Gauss, que nous avons récemment introduit [2], peut revêtir différentes formes, moyennant certaines hypothèses supplémentaires.

1. Supposons que l'on sache intégrer l'équation des lignes minima, et posons, conformément aux notations de la *Géométrie supérieure* de M. E. Vessiot,

$$\omega^1 = \sqrt{L}\,du, \qquad \omega^2 = \sqrt{N}\,dv;$$

supposons en outre que ω^1 et ω^2 ne soient pas des différentielles exactes, ce qui revient à exclure de nos considérations les surfaces à courbure moyenne constante. Les formes ϖ, χ, Φ deviennent respectivement

$$\varpi = -\frac{1}{2}\frac{L_v}{\sqrt{LN}}du - \frac{1}{2}\frac{N_u}{\sqrt{LN}}dv,$$

$$\chi = -\left(\log\frac{N_u}{\sqrt{LN}}\right)_u du - \left(\log\frac{L_v}{\sqrt{LN}}\right)_v dv,$$

$$\Phi = -2\frac{\sqrt{LN}}{N_u}\left(\log\frac{L_v}{\sqrt{LN}}\right)_{uv} du - 2\frac{\sqrt{LN}}{L_v}\left(\log\frac{N_u}{\sqrt{LN}}\right)_{uv} dv.$$

L'équation (3) de la Note citée donne alors

$$(1) \qquad \frac{H_u}{L_v} = \frac{H_v}{N_u} = \frac{A}{\sqrt{LN}};$$

de l'équation (5), on tire $\lambda = -2AH_{uv}/H_uH_v$; portant dans l'équation (6'), et tenant compte que

$$c = \frac{d(-s\omega^1 + r\omega^2)}{[\omega^1\omega^2]} = -\frac{1}{\sqrt{LN}}(\log\sqrt{LN})_{uv},$$

on obtient

$$\frac{K}{A} - c = \frac{1}{\sqrt{LN}}(\log A)_{uv}, \quad \text{c'est-à-dire}, \quad K = \frac{A}{\sqrt{LN}}\left(\log\frac{A}{\sqrt{LN}}\right)_{uv},$$

qui n'est autre que l'équation bien connue $K = -(\log F)_{uv}/F$, car $\sqrt{LN}/A = F$. Remplaçons-y K par $H^2 - A^2$, et A, d'après (1), par $\sqrt{LN}\,H_u/L_v$; il vient

$$(2) \qquad H^2 - LN\frac{H_u^2}{L_v^2} = \frac{H_u}{L_v}\left(\log\frac{H_u}{L_v}\right)_{uv}.$$

Les équations (1) sont celles de Codazzi; (2) est l'équation de Gauss. On remarque que le système formé par la première équation (1) et par (2) lie uniquement H, L et N; si l'on y considère L et N comme connus, c'est un système de deux équations aux dérivées partielles en H.

---

[1] Séance du 21 avril 1947.

[2] *Comptes rendus*, **224**, 1947, pp. 518-520.

2. Sans rien préjuger sur l'intégration des lignes minima, supposons maintenant qu'on sache intégrer l'équation des lignes d'égale courbure moyenne, $\varpi = 0$, et posons $\varpi = -(d\alpha/2\beta)$, α et β étant deux fonctions *indépendantes* sur la surface, ce qui exclut les surfaces de Weingarten. Différentiant extérieurement cette relation, et résolvant, nous obtenons

$$\frac{d\beta}{\beta} = \chi + l\varpi,$$

formule qui permet de calculer $l(\alpha, \beta)$. Un second couple d'opérations analogues nous donne

$$dl = l\chi + \Phi + \frac{m}{rs}\varpi,$$

qui détermine $m(\alpha, \beta)$. Comparant ces formules avec notre système de Pfaff, nous constatons d'abord que $d\mathrm{H}/\mathrm{A} = d\alpha/\beta$, donc

$$\mathrm{H} = f(\alpha), \qquad \mathrm{A} = \beta f'(\alpha); \tag{3}$$

telle est la forme que prennent les équations de Codazzi. La différentiation de la dernière relation donne

$$\frac{d\mathrm{A}}{\mathrm{A}} = \frac{d\beta}{\beta} + \frac{f''\,d\alpha}{f'} = \chi + l\varpi + \frac{f''\,d\alpha}{f'} = \chi + \left(\frac{f''}{f'} - \frac{l}{2\beta}\right)d\alpha,$$

d'où, en comparant avec la deuxième équation de notre système de Pfaff, $\lambda = l - 2\beta(f''/f')$. Portant cette valeur de λ dans la troisième équation de ce système, et tenant compte des valeurs trouvées pour dl, H et A, nous obtenons enfin

$$\frac{d^2}{d\alpha^2}[\log f'(\alpha)] - \frac{l}{2\beta}\frac{d}{d\alpha}[\log f'(\alpha)] + \frac{1}{4\beta^2 rs}\left[c + m - \frac{f^2(\alpha)}{\beta f'(\alpha)} + \beta f'(\alpha)\right] = 0, \tag{4}$$

formule où l, m, r, s et c sont censées exprimées en α et β. Cette relation équivaut à l'équation de Gauss; c'est, pour $\mathrm{H} = f(\alpha)$, une équation différentielle *ordinaire* du troisième ordre; elle présente cette particularité que ses coefficients dépendent non seulement de α, intégrale première quelconque de ϖ, mais de β, variable indépendante de α, ce qui permettra d'en déduire d'autres en dérivant (4) par rapport à β.

3. Supposons en dernier lieu que χ soit différentielle exacte; cela exige $\mathrm{L}_v/\mathrm{N}_u = \mathrm{UV}$, ce qu'on ramène, par un changement convenable de paramètres, à $\mathrm{L}_v = \mathrm{N}_u$. Il existe donc, sur les surfaces correspondantes, des coordonnées minima particulières u, v, et une fonction $\psi(u, v)$, telles que l'on ait $\mathrm{L} = \psi_u$, $\mathrm{N} = \psi_v$, c'est-à-dire, $\omega^1 = \sqrt{\psi_u}\,du$, $\omega^2 = \sqrt{\psi_v}\,dv$, d'où

$$\varpi = -\frac{1}{2}\frac{\psi_{uv}}{\sqrt{\psi_u \psi_v}}(du + dv).$$

Les équations (1) de Codazzi donnent immédiatement

$$H = f(u+v), \qquad A = \frac{\sqrt{\psi_u \psi_v}}{\psi_{uv}} f'(u+v) \tag{5}$$

et celle de Gauss (2) devient

$$f^2 - \frac{\psi_u \psi_v}{\psi_{uv}^2} f'^2 = \frac{f'}{\psi_{uv}} \left(\log \frac{f'}{\psi_{uv}}\right)_{uv}. \tag{6}$$

La formule $H = f(u+v)$ montre qu'il s'agit des surfaces à courbure moyenne isotherme, dont nous avons précédemment signalé [3] quelques échantillons simples.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Interprétation, par l'indicatrice des aires, de la condition d'Euler pour l'extremum, dans un problème variationnel.* Note [1] de M. **Paul Belgodère**, présentée par M. Élie Cartan.

1° Étant donnée l'intégrale de surface

$$I = \iint g(x, y, z;\ p, q)\, dx\, dy$$

de l'espace euclidien à trois dimensions, nous avons montré antérieurement [2], dans le cas où g ne contient que p et q, l'intérêt d'y attacher, en chaque point M : x, y, z, une *indicatrice des aires*, enveloppe du plan

$$Z = pX + qY - g(p, q),$$

et lieu du point caractéristique N, extrémité du vecteur $\overrightarrow{MN}$ de composantes

$$X = g'_p, \qquad Y = g'_q; \qquad Z = pg'_p + qg'_q - g(p, q).$$

Au moyen de cette indicatrice, on pouvait alors caractériser les surfaces extrémales. La présente Note prolonge ce résultat au cas où g contient, outre p, q, les coordonnées x, y, z, de M (problème variationnel général).

Lemme. — Parmi les ∞^2 éléments de contact du 2ᵉ ordre $x, y, z; p, q; r, s, t$ issus d'un élément du 1ᵉʳ ordre (M^{pq}) : $x, y, z; p, q$ déterminé, et satisfaisant à la condition d'extremum $\delta I = 0$, exprimée par la condition d'Euler, il en existe en général un et un seul $((M^{pq}))$ homothétique de l'élément du second ordre parallèle $((N^{pq}))$: X, Y, Z; p, q; R, S, T de l'indicatrice des aires

$$r = \lambda R; \qquad s = \lambda S; \qquad t = \lambda T; \qquad -2\lambda = X'_x + Y'_y + Z'_z,$$

les dérivées étant prises, cette fois, pour p et q uniformément fixés et x, y, z, variables.

(3) *Comptes rendus*, **223**, 1946, pp. 883-885.

(1) Séance du 21 avril 1947.

(2) *Extrémales d'une intégrale de surface* (*Comptes rendus*, **219**, 1944, pp. 272-273).

La condition extrémale acquiert alors une forme géométrique, dans laquelle la conique indicatrice des courbures (C. I.) particulière, soit $[M^{pq}]$, relative à l'élément $((M^{pq}))$ dont l'existence et l'unicité font l'objet du lemme, suffit à caractériser, dans leur ensemble, toutes les autres C. I. des éléments extrémants. Nous en décomposons l'énoncé comme suit :

a. Cas général $\lambda \neq 0$. — Les ∞^2 C. I. des éléments extrémants (du deuxième ordre), parmi lesquelles figure $[M^{pq}]$, se coupent entre elles, deux à deux, en des points vus du centre commun M selon des directions conjuguées par rapport aux asymptotes de la C. I. particulière $[M^{pq}]$, c'est-à-dire par rapport aux directions asymptotiques en N de la surface indicatrice des aires. En particulier, une courbe d'intersection ne peut dégénérer ponctuellement en deux droites confondues (singularité de la surface extrémante) que suivant une asymptote de la C. I. particulière $[M^{pq}]$ (résultat déjà indiqué par M. Fréchet).

b. Cas particulier $\lambda = 0$. — L'élément plan $x, y, z; p, q; 0, 0, 0$ est alors extrémant. On peut convenir de lui associer une C. I. décomposée, tangentiellement, en deux points à l'infini dans la direction des asymptotiques en N de la surface indicatrice des aires. Les C. I. correspondant aux autres éléments extrémants sont celles dont les asymptotes sont, comme dans le cas particulier où g ne dépend que de $p, q,$ conjuguées à ces directions.

c. Cas singulier. — Si l'indicatrice des aires présente une arête, ou un point conique, ou un point saillant $(g''_{pp}g''_{qq} - g''^2_{pq} = 0)$, les ∞^2 C. I. extrémales se coupent toutes en deux points fixes, de milieu M.

Extension. — Pour les intégrales n-uples de l'espace euclidien à $n+1$ dimensions, le cône joignant M à l'intersection de deux indicatrices des courbures, extrémantes, est harmoniquement circonscrit à une variété quadratique tangentielle à l'infini. Dans le cas singulier, celle-ci se spécialise en réduisant la dimension ponctuelle de son support, et la circonscription harmonique s'effectue dans un sous-espace.

2° La valeur de l'intégrale I sur toute surface (S′), extrémante ou non, est le flux sur (S′) du vecteur $\overrightarrow{MN'}$ correspondant.

a. Si l'indicatrice des aires est convexe, I est le *maximum du flux* obtenu sur (S′) par les vecteurs aboutissant à l'un ou l'autre des différents points de l'indicatrice des aires attachée à chaque point de (S′). Pour h infiniment petit, hI est équivalent au *volume* euclidien de la plaque réunion des demi-h-indicatrices (homothétiques de centre M, rapport h, de l'indicatrice des aires) attachées aux différents points M de (S′), du côté convenable de (S′).

b. Soit une famille à un paramètre de surfaces (S_a) définissant, dans une région de l'espace, ∞^3 éléments de contact du premier ordre, donc ∞^3 vecteurs $\overrightarrow{MN}$, fonctions de x, y, z.

Si $\operatorname{div}\overrightarrow{MN} = 0$, le flux des $\overrightarrow{MN}$ est le même sur une surface (S) et sur une

surface voisine (S') bordée par un même contour mais n'appartenant pas au faisceau (S_a). Mais la distribution des vecteurs $\overrightarrow{MN'}$ attachés aux éléments de (S') donne un flux plus grand : chaque (S_a) est donc une surface extrémale de I.

Réciproquement, si (S_a) était un faisceau de surfaces extrémales, avec toutes les dérivées nécessaires, et si $\operatorname{div}\overrightarrow{MN} \neq 0$, on pourrait considérer une région où, par exemple, $\operatorname{div}\overrightarrow{MN} \geq \varepsilon > 0$, uniformément, puisque $\operatorname{div}\overrightarrow{MN}$ est supposé continu. Si une surface (S') limitait avec une surface extrémale (S) du faisceau (S_a), dans le sens des flux croissants, un volume δV, on aurait

$$\delta I = I' - I > \varepsilon \delta V.$$

Pour I dérivable, cette variation, d'ordre au moins égal à celui de δV, change donc de signe de l'autre côté de (S), ce qui empêche (S) d'être extrémale.

En résumé, *la condition nécessaire et suffisante d'extremum de chaque surface* (S_a) est $D \equiv \operatorname{div}\overrightarrow{MN} = 0$ *pour l'ensemble des surfaces* (S_a).

c. On vérifie analytiquement que cette condition est identique à la condition d'Euler, *exigible sur chaque* (S_a).

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'existence de plusieurs régimes, où les forces de viscosité sont linéaires en fonction de la vitesse.* Note de M. **Jacques Huetz**, présentée par M. Jean Cabannes.

En poursuivant l'étude des phénomènes anormaux qui se manifestent lors de la mesure du coefficient de viscosité d'un liquide par la méthode des solides tournants, nous avons noté [1] que le couple mesuré $M(\omega)$ est d'abord proportionnel à la vitesse angulaire ω et qu'il varie ensuite linéairement sans rester proportionnel à ω, à partir d'une certaine vitesse critique ω_c. Par ailleurs, les remarques de A. Guillet [2] et les anomalies qu'il signale, semblent conserver la proportionnalité du couple à la viscosité. Enfin l'étude théorique de H. de Beaumont [3] prévoit la possibilité de plusieurs régimes linéaires en ω.

Nous nous sommes proposé d'étudier les variations du couple en fonction du coefficient de viscosité η et de ω tout en conservant le même fluide visqueux : un système thermostatique peut faire varier la température, donc la viscosité de ce liquide. Voici les caractéristiques de deux séries de mesures : une sphère de 65^{mm} de diamètre peut tourner autour d'un de ses diamètres avec une vitesse de rotation réglable de 10 à 70 t/mn, au sein d'une huile limitée

(1) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 534.
(2) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1522.
(3) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 535.

extérieurement par une enveloppe sphérique de 115^{mm} de diamètre concentrique à la première sphère ; l'huile utilisée est une huile *spindle* dont la viscosité, en fonction des températures que nous avons pu réaliser a varié de 1 à 0,3 poise ; la deuxième série de mesures a été faite dans des conditions absolument identiques mais en remplaçant la sphère de 65^{mm} par une sphère de 48^{mm}. Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la mesure du couple a déjà été décrit ([1]).

Résultats. — Si l'on construit la courbe $y = M(\omega)$, en considérant η comme paramètre, on obtient avec les viscosités les plus fortes un segment de droite passant sensiblement à l'origine; la valeur du moment est cependant plus grande que celle qu'on déduit de la formule de Stokes (de 10 à 15 % suivant les sphères employées). Pour une viscosité plus faible, le premier segment se retrouve, toujours avec une pente excessive, mais il est limité à une certaine vitesse ω_c. Au delà, on a un autre segment qui coupe l'axe des ω en un point A différent de l'origine. Ces deuxièmes segments, lorsque varie la viscosité, coupent toujours l'axe des abscisses au même point A. Pour des viscosités inférieures à 0,4 poise, on observera même l'apparition de troisièmes segments qui eux aussi viendront concourir en un point B de l'axe des abscisses.

Dans tout cela on ne peut affirmer que les segments ainsi déterminés sont rigoureusement rectilignes; mais s'il n'en est pas ainsi, les termes éventuels proportionnels au carré de la vitesse qui s'ajouteraient aux termes simplement proportionnels dans l'expression du couple auraient une importance relative inférieure à 1,5 %, limite des erreurs expérimentales; en tout cas, *l'existence de points anguleux est nettement caractérisée*. Naturellement tous nos résultats ne sont valables que dans les limites de précision de nos expériences. En particulier, nos premiers segments, de pente trop grande, peuvent ne pas passer rigoureusement à l'origine. Nous avons en effet montré avec des huiles plus épaisses l'existence d'un *segment de pente classique* partant de l'origine des coordonnées; il est possible que pour les huiles plus fluides, ce segment *classique* existe, mais soit limité à une vitesse très faible inférieure à celle que nous pouvons réaliser ici.

Il est probable que ces diverses familles de segments correspondent à des distributions de vitesses différentes. F. Charron ([4]) a en effet reconnu que le mouvement d'un liquide visqueux entre deux sphères concentriques en rotation relative, pouvait présenter des composantes méridiennes de la vitesse, fait expérimental qui avait du reste été prévu par H. de Beaumont. Les remarques de A. Guillet s'expliquent aisément. On peut observer la proportionnalité du couple à η, si l'on reste dans un domaine de vitesse et de viscosité suffisamment étroit pour ne rencontrer qu'une seule famille de segments concourants. Il

---

([4]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 373.

ressort de tout cela que le couple est de la forme

$$M = k\eta(\omega - \omega_0),$$

k et ω_0 restant constants tant que l'on se limite à une famille de segments concourants; leur valeur change de façon discontinue quand on passe d'une famille à une autre.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Théorie non linéaire du photon et du méson. Modification de la loi de Yukawa.* Note de M. **Bernard Kwal.**

Dans notre précédente Note ([1]) nous avons indiqué la possibilité d'une mécanique ondulatoire non linéaire de l'électron. Le cas du corpuscule de spin 1 (photon de L. de Broglie, méson de Yukawa-Proca) se rattache encore plus étroitement aux théories de G. Mie et de M. Born. Nous nous trouvons ici en présence d'une particularisation, au sens de M. Born, de la théorie générale de G. Mie où interviennent les valeurs absolues des potentiels. La faiblesse de la masse propre du photon fait que la théorie développée ci-dessous ne présente d'intérêt pratique que pour le méson.

1. *Équations non linéaires du méson vectoriel.* — Nous prendrons comme fonction de Lagrange, l'expression suivante

$$(1) \qquad \mathcal{L} = \mathcal{C}^2\left\{\sqrt{1 + \frac{1}{\mathcal{C}^2}[(B^2 - B^2) + \varkappa^2(A^2 - V^2)]} - 1\right\},$$

en laissant provisoirement de côté l'expression plus générale

$$(1') \quad \mathcal{L} = \mathcal{C}^2\left\{\sqrt{1 + \frac{1}{\mathcal{C}^2}[(B^2 - E^2) + \varkappa^2(A^2 - V^2)] - \frac{1}{\mathcal{C}^4}\left[(BE)^2 + \varkappa^2\left(\vec{A} \times \vec{B} + V\vec{E}\right)^2\right]} - 1\right\}$$

que suggère la théorie de Mie et que l'on peut déduire, en étudiant dans un espace à 5 dimensions, le carré de la matrice $|a_{ik}| = |g_{ik} + f_{ik}|$.

Les équations du champ que l'on déduit de (1) sont les suivantes :

$$(2) \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial D}{\partial t} - \operatorname{rot} H = 0, \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial B}{\partial t} + \operatorname{rot} E = 0, \qquad \operatorname{div} D = P, \qquad \operatorname{div} B = 0,$$

avec les définitions suivantes :

$$(3) \quad B = \operatorname{rot} A, \qquad E = \frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t} - \operatorname{grad} V, \qquad D = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial E}, \qquad H = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B}, \qquad P = -\frac{\partial L}{\partial A}.$$

Nous avons admis, d'une part, la fonction d'onde primaire (B, E, A) et, d'autre part, la fonction d'onde de polarisation (D, H, P).

([1]) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1099.

En présence du champ extérieur, caractérisé par $(\vec{\mathfrak{A}}, \mathfrak{A}_4)$, nous poserons dans (3)

$$(3') \quad B = \operatorname{Rot} A, \qquad E = D_t A - \operatorname{Grad} V, \qquad D_t = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} - \varkappa \frac{e}{c}\mathfrak{A}_4, \qquad \operatorname{Grad} = \operatorname{grad} + \varkappa \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}.$$

2. *Équations d'onde non linéaires du méson scalaire.* — A la place du lagrangien $\mathcal{L}_0 = (\operatorname{grad} C)^2 + \varkappa^2 C$ de la mésodynamique scalaire, linéaire, nous prendrons le lagrangien

$$(4) \qquad \mathcal{L} = \mathcal{C}^2\left(\sqrt{1 + \frac{1}{\mathcal{C}^2}\mathcal{L}_0} - 1\right).$$

Nous aurons ainsi à distinguer une fonction d'onde primaire (C, V) et une fonction d'onde de polarisation (C′, V′),

$$(5) \qquad C' = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C}, \qquad V' = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial V},$$

les équations fondamentales de la théorie, prenant la forme que voici

$$(6) \qquad C' - \operatorname{div} V' = 0, \qquad V = \operatorname{grad} C.$$

3. *Solution statique en mésodynamique vectorielle non linéaire.* — En l'absence du champ extérieur, la solution statique correspond à $\vec{A} = \vec{B} = 0$, ce qui conduit aux relations suivantes entre E_s, D_s et P_{4s} :

$$(7) \qquad \begin{cases} \operatorname{div} D_s = \dfrac{d}{dr}\left[\dfrac{1}{r^2}\dfrac{d}{dr}(r^2 D_s)\right] = \dfrac{\varkappa^2 V}{\sqrt{1 - \dfrac{1}{\mathcal{C}^2}(E^2 + \varkappa^2 V^2)}}, \\[2ex] D_s = \dfrac{E_s}{\sqrt{1 - \dfrac{1}{\mathcal{C}^2}(E^2 + \varkappa^2 V^2)}}, \qquad E_s = -\dfrac{dV_s}{dr}, \end{cases}$$

d'où l'on tire l'équation non linéaire suivante à laquelle satisfait la fonction $V(r)$,

$$(8) \qquad V'' + \frac{2}{r}V' - \varkappa^2 V = \frac{2}{\mathcal{C}^2}\,\frac{V'^3}{r\left(1 - \dfrac{\varkappa^2}{\mathcal{C}^2}V^2\right)}.$$

$V(r)$ admet pour expressions asymptotiques pour r petit et pour r grand, la solution de Born et la solution de Yukawa, respectivement.

Soit $V_0 = c(e^{-\varkappa r}/r)$, la solution de Yukawa. On peut chercher un développement de la forme

$$(9) \qquad V = V_0 + \frac{1}{\mathcal{C}^2}V_1 + \frac{1}{\mathcal{C}^4}V_2 + \ldots.$$

Les termes correctifs se calculent facilement, on a, par exemple,

$$(10) \qquad V_1(r) = V_0(r)\left\{\frac{e^{-\varkappa 2r}}{r}\left(\frac{1}{2r^3} + \frac{\varkappa}{30}\frac{1}{r^2} + \frac{7\varkappa^2}{30r} - \frac{8\varkappa^3}{15}\right) - \frac{(2\varkappa)^4}{30}\,Ei(-2\varkappa r) + \frac{8\varkappa^5}{15}\int_r^\infty e^{2\varkappa r}\,Ei(-4\varkappa r)\,dr\right\},$$

la fonction $Ei(x)$ étant le logarithme intégral.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Intégrale du premier ordre. Correspondance mécanique classique-mécanique ondulatoire. Rôle du champ électromagnétique.* Note de M. **Robert Faure.**

Nous avons indiqué dans une Note antérieure [1] la correspondance entre la mécanique classique et la mécanique ondulatoire dans le cas d'un champ de forces dérivant d'un potentiel scalaire.

Envisageons l'étude du même problème avec un champ électromagnétique. Le système classique (C) admet l'intégrale F. L'hamiltonien classique sera de la forme

$$H = \sum_i \frac{1}{2} A_i p_i^2 + L_i p_i + u,$$

p_i moments de Poisson.

L'intégrale classique est alors

$$F = \Sigma h_i p_i + R,$$

les L_i étant les composantes du potentiel vecteur A_i, L_i, u fonctions de l'ensemble des coordonnées du système. F satisfait à l'équation aux dérivées partielles

$$(1) \qquad \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0.$$

On dispose de ce fait des relations suivantes :

$$(I) \qquad A_i \frac{\partial h_n}{\partial q_i} + A_n \frac{\partial h_i}{\partial q_n} = 0,$$

$$(II) \qquad \sum_k \frac{1}{2} h_k \frac{\partial A_i}{\partial q_k} - A_i \frac{\partial h_i}{\partial q_i} = 0,$$

$$(III) \qquad \sum_r \left(h_r \frac{\partial L_i}{\partial q_r} - L_r \frac{\partial h_i}{\partial q_r} \right) = A_i \frac{\partial R}{\partial q_i},$$

$$(IV) \qquad \sum_i \left(Q_i \frac{\partial u}{\partial q_i} - L_i \frac{\partial R}{\partial q_i} \right) = 0.$$

Les conditions de la mécanique quantique déduites de

$$(2) \qquad AH - HA = 0,$$

où H hamiltonien quantique est de la forme

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum A_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + A_i \frac{\partial}{\partial q_i} \log \frac{g_i}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{h}{2\pi_i} \sum_i L_i \frac{\partial}{\partial q_i} + u.$$

A intégrale quantique étant de la forme

$$A = -\frac{h}{2\pi_i} \sum h_i \frac{\partial}{\partial q_i} + R,$$

[1] *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 797.

g déterminant de la forme quadratique $2\,T\,dt^2 = ds^2 = \Sigma a_i\,dq_i^2 = \Sigma A_i p_i^2\,dt^2$ (2) redonnent les équations (I), (II), (III) ainsi que les équations supplémentaires, n du type (IV).

$$\sum_k h_k \frac{\partial}{\partial q_k}\left(A_i \frac{\partial}{\partial q_i}\log\frac{g_i}{\sqrt{g}}\right) - A_k \frac{\partial^2 h_i}{\partial q_k^2} - A_k \frac{\partial}{\partial q_k}\log\frac{g_k}{\sqrt{g}}\frac{\partial h_i}{\partial q_k} = 0,$$

$$\text{(V)} \qquad \sum_i A_i \frac{\partial^2 R}{\partial q_i^2} + A_i \frac{\partial}{\partial q_i}\log\frac{g_i}{\sqrt{g}}\frac{\partial R}{\partial q_i} = 0,$$

équation unique.

Les équations (I), (II), (III) étant les mêmes que dans le cas du champ uniquement scalaire, les équations (IV) sont vérifiées *ipso facto*.

La condition (V) donne lieu après utilisation des formules précédentes à la condition (VI)

$$\text{(VI)} \qquad 0 = \sum_{ir} \frac{\partial}{\partial q_i}\left[\left(L_r \frac{\partial h_i}{\partial q_r} - h_r \frac{\partial L_i}{\partial q_r}\right)\sqrt{g}\right],$$

qui ne fait intervenir que les composantes du potentiel vecteur, les nombres h_i et uniquement g comme élément de la force vive.

On voit donc ainsi apparaître la nette différence entre ce cas et le cas d'un champ purement scalaire, l'existence de F en mécanique classique ne suffisant plus pour permettre d'affirmer l'existence de (A) en mécanique quantique, qui n'a lieu que si (VI) est vérifiée.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Sur la circulation des eaux dans le réseau souterrain de la Dent de Crolles.* Note (¹) de M. **Pierre Chevalier**, présentée par M. Emmanuel de Martonne.

La Dent de Crolles est l'extrémité méridionale du synclinal perché de la Chartreuse orientale. Le réseau souterrain de 17^{km} qui la sillonne se compose de deux ensembles distincts : un réseau en activité, et un réseau fossile datant probablement du tertiaire.

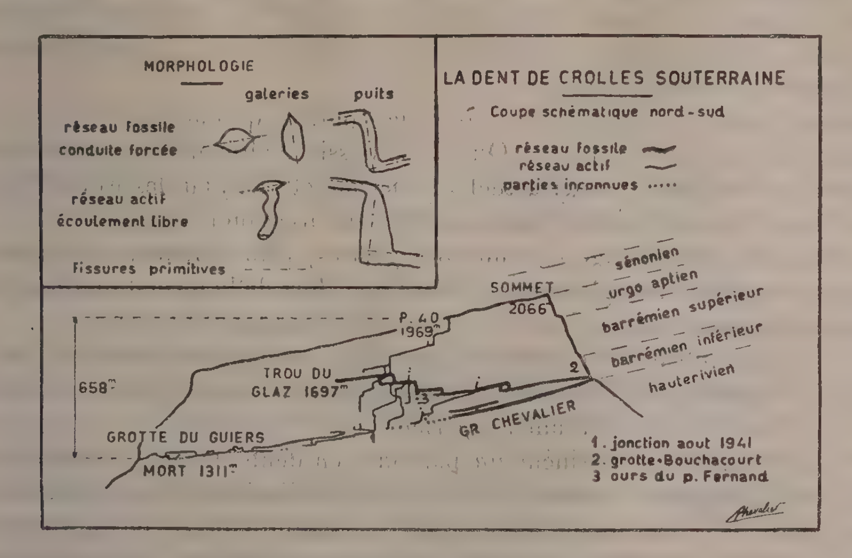
Réseau actif. — Il a pour bassin d'alimentation le plateau sommital. Les eaux d'infiltration, pénétrant par les fissures et les gouffres du lapiaz, traversent successivement les calcaires urgo-aptiens (100^{m}) et urgo-barrémiens (200^{m}), puis les calcaires jaunes du barrémien inférieur (100^{m}). Les différents affluents sont collectés vers le fond du synclinal au contact des marnes hauteriviennes; leur réunion forme le Guiers souterrain dont la résurgence est la Grotte-Source du Guiers Mort.

L'ensemble, avec 658^{m} de dénivellation, est la plus grande des percées hydrogéologiques entièrement pénétrables.

Ces réseaux, dont nous connaissons une dizaine, ont été creusés en écoulement libre et sont caractérisés par une succession d'énormes puits en forme de

(¹) Séance du 14 avril 1947.

paraboloïde (5 à 10^m de diamètre à la base), séparés par de hautes et étroites galeries en méandres (3 à 10^m de haut, moins de 1^m de large). Les premiers



sont creusés aux dépens des diaclases, les secondes ont pour origine des joints de stratification bien visibles à leur voûte.

L'eau, travaillant par corrosion chimique dans la zone des lapiaz, agit plus bas surtout par érosion mécanique : nous l'avons vérifié en mesurant la perte de poids en un an d'échantillons de roche de dureté différente, attaquables ou non par l'acide carbonique. La puissance d'érosion est fonction de la vitesse de l'eau, ce qui explique la forme des puits et leurs dimensions beaucoup plus vastes que celles des galeries; celles-ci, creusées peu à peu en profondeur à partir du joint initial, forment des méandres d'amplitude croissante. La largeur des galeries est en rapport direct avec le débit; étant à peu près constante de haut en bas, on peut en déduire que le régime des précipitations n'a pas sensiblement varié au cours du creusement.

Régime actuel des eaux. — En période sèche, le débit voisin, de 20 l/sec., paraît élevé étant donnée la végétation réduite du plateau. L'exploration de la partie haute du réseau actif nous a montré que ce débit était dû, non pas aux réserves de neige des trous de lapiaz, comme on l'a souvent admis, mais à l'eau de condensation abandonnée par l'air extérieur pénétrant dans un milieu très froid (4°). D'une part, la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur provoque une circulation d'air continue et importante entre orifices d'altitude différente. D'autre part, dans les moindres fissures du lapiaz circulent des courants de convexion locaux, et nous avons pu voir se former de véritables ruisselets à moins de 10^m sous le plateau.

Dans le réseau actif, la vitesse de passage de l'eau pour une pente de 20 %

est de l'ordre de 100 m/mn. Dans le cours inférieur, des bassins ralentissent cette vitesse, et l'eau passe en 50 à 60 heures entre les différents réseaux du Glaz et la source du Guiers. En période de crue, le débit peut atteindre 2 m^3/sec. (15-9-40) ce qui provoque une mise en charge de 16^m noyant plusieurs centaines de mètres de galeries.

Réseau fossile. — La dent de Crolles ne contient qu'une partie de l'ancien réseau qui la traverse d'Est en Ouest. Le bassin d'alimentation, entièrement disparu, prolongeait le relief actuel vers le Sud et l'Est, au-dessus du Plateau des Petites Roches et probablement au delà en direction de l'Isère?

L'étude du remplissage de l'une des grottes, principalement composé de résidus de quartz et de glauconie, prouve que, lors de la formation du réseau, l'assise urgonienne était encore recouverte d'une carapace Sénonienne.

Le tronçon subsistant comprend deux bras principaux pénétrant dans la face Est au contact de l'Hauterivien, pour sortir dans la face Ouest au Trou du Glaz à mi-hauteur du Barrémien supérieur.

Ses vastes galeries dessinent un parcours en dents de scie, descendant le long des joints pour remonter à la faveur des diaclases. Contrairement au réseau actif, le réseau fossile a été creusé en conduite forcée, ce qui se traduit par une érosion régulière aux dépens des fissures d'origine, conduisant à des sections homogènes de forme générale elliptique.

L'un des bras du réseau a été parcouru intégralement; l'autre est coupé entre la Grotte Chevalier et le Glaz par l'obstruction par alluvions d'une ancienne branche remontante de siphon d'une centaine de mètres. L'existence de ce siphon est confirmée par la présence d'un squelette d'Ours de grande taille (canines de 12^{cm}) probablement entraîné par une crue au delà du siphon avant son colmatage.

D'autres ossements d'Ours plus récents ont été trouvés près de l'entrée du Glaz. Aucun vestige de l'homme, ces grottes présentant des conditions très défavorables à l'habitat.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la propagation de la lumière dans un champ électrostatique.* Note [1] de M. **Antonio Gião**.

Nous exposons ici brièvement la théorie d'un nouvel effet électro-optique qui consiste en une déviation des rayons lumineux par le champ électrostatique, analogue à la déviation einsteinienne par le champ de gravitation et dont celle-ci n'est qu'un cas particulier.

D'après un résultat général obtenu par l'auteur dans des recherches [2] sur

---

(1) Séance du 21 avril 1947.

(2) *Portugaliæ Physica*, vol. **2**, I, 1946, pp. 1-98; *Portugaliæ Mathematica*, vol. **5**, III, 1946, pp. 145-192.

la synthèse de la Relativité générale et de la Mécanique ondulatoire, les phénomènes électromagnétiques doivent être rattachés essentiellement à la *métrique externe* de l'espace-temps, et toute grandeur $\varphi(x^i)$ électromagnétique (champs ou potentiels) satisfait à des équations de propagation de la forme $\square_\omega \varphi = f(x^i)$, où les f ne contiennent pas les $\partial^2\varphi/\partial x^i\,\partial x^k$ et où $\square_\omega$ est l'opérateur dalembertien (laplacien pour une métrique hyperbolique) attaché à la forme métrique externe $d\Omega^2 = \omega_{ik}\,dx^i\,dx^k$ et construit avec les ω_{ik} exactement comme l'opérateur $\square$ est construit avec les g_{ik}, c'est-à-dire

$$\square_\omega \equiv \frac{1}{\sqrt{\omega}}\frac{\partial}{\partial x^i}\left(\sqrt{\omega}\,\omega^{ik}\frac{\partial}{\partial x^k}\right),$$

ω étant le déterminant des ω_{ik} et $\omega^{ik}\omega_{kl} = \delta^i_l$. Il en résulte, d'après la théorie des équations aux dérivées partielles linéaires hyperboliques, que les rayons de la propagation du rayonnement électromagnétique sont les bicaractéristiques de Cauchy de l'opérateur $\square_\omega$, c'est-à-dire les lignes de *longueur* nulle de la forme métrique externe, données par l'équation $\omega_{ik}\,dx^i\,dx^k = 0$. Les rayons lumineux ne sont donc des géodésiques de longueur nulle de la métrique interne ($ds^2 = g_{ik}\,dx^i\,dx^k = 0$) que si l'on a $\omega_{ik} = \chi g_{ik}$, ce qui exige que l'espace-temps ait une courbure moyenne constante.

Désignons par γ le module de la vitesse de la lumière. On a $\gamma = \sqrt{-\omega_{44}/\omega_{22}}$ pour un rayon plan presque rectiligne, l'axe des x^2 étant confondu avec la direction moyenne de la propagation. Considérons alors les équations générales de notre théorie (*loc. cit.*) pour les ω_{ik}

$$\text{(1)} \qquad S_{ik} - \frac{1}{2}\omega_{ik}(S + \lambda_\omega) = \varkappa_\omega U_{ik},$$

S_{ik} étant le tenseur formé avec les ω_{ik} comme le tenseur de Ricci-Einstein est formé avec les g_{ik}, S l'invariant $\omega^{ik}S_{ik}$, λ_ω et $\varkappa_\omega$ des constantes, et enfin U_{ik} le tenseur de densité d'énergie-impulsion de l'électricité. Pour un champ électrostatique pur on déduit des équations précédentes en négligeant naturellement la constante cosmologique électrique λ_ω

$$\Delta\omega_{ik} = 2\chi\varkappa_\omega\left(U_{ik} - \frac{1}{2}\omega_{ik}U\right),$$

Δ étant le laplacien spatial (de la métrique interne), χ la courbure moyenne de l'espace-temps et U l'invariant $\omega^{ik}U_{ik}$. Si le champ électrostatique est à *symétrie sphérique*, on obtient la solution extérieure

$$\text{(2)} \qquad \omega_{44} = b_\omega - \frac{\chi^2\varkappa_\omega\overline{U}}{4\pi r}, \qquad \omega_{ik} = b_\omega\delta_{ik} + \frac{\chi^2\varkappa_\omega\overline{U}}{4\pi r^3}x_i x_k, \qquad \omega_{4i} = 0 \qquad (i, k = 1, 2, 3).$$

r étant la distance au centre du champ, $\overline{U}$ l'intégrale de U dans le volume occupé par les charges et b_ω une constante (valeur des ω_{ii} pour une charge

nulle). Le module de la vitesse de la lumière pour le rayon envisagé plus haut sera donc

$$\gamma = \sqrt{\frac{\left(\frac{\chi^2 \varkappa_\omega \mathrm{U}}{4\pi r} - b_\omega\right)}{\left(b_\omega + \frac{\chi^2 \varkappa_\omega \overline{\mathrm{U}}}{4\pi r^3} x_2^2\right)}}.$$

En refaisant, avec cette valeur de γ, le calcul classique qui donne la déviation einsteinienne pour un champ de gravitation à symétrie sphérique, on obtient pour l'angle δ de déviation d'un rayon venant *de l'infini* et passant à la distance minima D_m du centre du champ électrostatique $\delta = (\chi^2 \varkappa_\omega \overline{\mathrm{U}}/2\pi b_\omega \mathrm{D}_m)$, quand on suppose que χ varie peu avec r, ce qui a lieu effectivement (voir plus loin). Mais $\overline{\mathrm{U}}$ est relié à la charge totale Q qui produit le champ par l'expression

$$b_\omega \varkappa_\omega \overline{\mathrm{U}} = \frac{8\pi e \mathrm{K}_{cl} a \mathrm{Q}}{(m_0)_e c^2},$$

où e et $(m_0)_e$ sont la charge et la masse propre de l'électron, K_{cl} la constante de Coulomb et a un coefficient (nombre pur) qui provient de l'effet sur les U_{ik} du passage, indispensable ici, de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique dans les équations (1). La formule de la déviation des rayons s'écrit donc

$$\delta = \frac{4 e \chi^2 \mathrm{K}_{cl} a \mathrm{Q}}{b_\omega^2 (m_0)_e c^2 \mathrm{D}_m}.$$

Or, on a l'identité $4\chi \equiv g^{ik}\omega_{ik} \simeq \delta^{ik}\omega_{ik}$; en tenant compte des (2), on trouve facilement $\chi \sim b_\omega$ et la formule de la déviation des rayons prend donc sa forme définitive

$$\delta = \frac{4e}{(m_0)_e c^2} \mathrm{K}_{cl} a \frac{\mathrm{Q}}{\mathrm{D}_m}, \tag{3}$$

c'est-à-dire

$$\delta_{\text{radians}} = 2,37.10^{-3} a \frac{\mathrm{Q}_{\text{u.e.s.}}}{(\mathrm{D}_m)_{\text{cm.}}}.$$

Pour un rayon rasant la sphère qui porte la charge Q placée dans un milieu dont la constante diélectrique est pratiquement égale à 1, on a donc

$$\delta = \frac{4 e \mathrm{K}_{cl} a \mathrm{V}}{(m_0)_e c^2},$$

V étant le potentiel électrostatique de la sphère. La formule (3) se prête facilement à une vérification expérimentale, bien que la valeur de a ne soit pas connue *a priori*; ce coefficient est en effet constant pour un conducteur donné, en première approximation.

Il est clair qu'une vérification expérimentale de la formule (3) revient en quelque sorte à prouver que les phénomènes électromagnétiques doivent être rattachés à la métrique externe de l'espace-temps, d'où l'importance d'une telle vérification.

OPTIQUE. — *Microphotomètre différentiel.* Note [1] de M. **André Danten.**

En spectrographie de rayons X, il est fréquemment nécessaire de mesurer des écartements de raies sur plaque photographique avec une précision absolue voisine du 1/1000 de millimètre. Il est difficile d'obtenir une telle précision à l'aide d'un comparateur à microscope et réticule en raison de la largeur des raies et de la granulation importante des émulsions rapides utilisées. Le dépouillement microphotométrique, qui peut rendre service dans certains cas, présente l'inconvénient de donner des maxima d'ordonnées très différentes, dont les abscisses sont difficiles à repérer. De plus, pour certaines raies larges et peu intenses, le repérage du maximum lui-même est assez imprécis.

Il semble indiqué d'employer un microphotomètre différentiel à lecture directe, relevant la dérivée de la densité photographique en un point du spectre par rapport à l'abscisse de ce point, comptée sur une direction normale aux raies spectrales.

Le centre d'une raie sera exactement repéré par l'indication zéro du photomètre.

J'ai réalisé au laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris, un montage d'essai qui donne pratiquement un tel photomètre,

Deux cellules photoélectriques reçoivent les flux lumineux qui traversent deux fentes fines, parallèles et contiguës de même largeur dx.

La différence des courants passant dans les deux cellules donne, après amplification convenable, une valeur dy qui peut être considérée comme une approximation suffisante de la différentielle cherchée si l'on a soin de prendre pour dx une valeur assez petite.

Au point de vue pratique, j'ai employé deux cellules à gaz très sensibles C_1

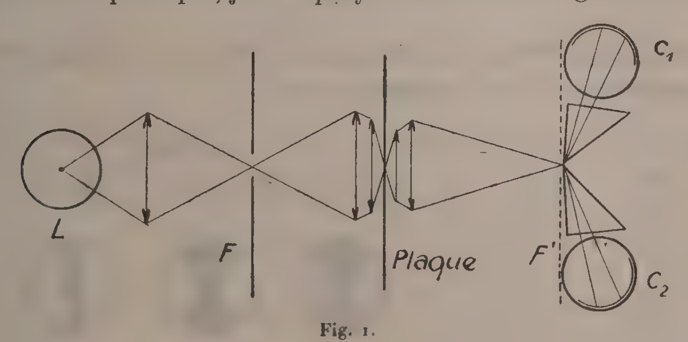


Fig. 1.

et C_2. Le montage optique effectué sur un banc de microphotomètre enregistreur Kipp et Zonen comporte une lampe à filament rectiligne avec son

[1] Séance du 31 mars 1947.

condensateur et sa fente F, deux objectifs de microscope jouant respectivement le rôle de condensateur et d'objectif, deux prismes pour la séparation des faisceaux. Le trajet des rayons est schématisé figure 1, l'image F′ de la fente F se fait sur l'arête commune des deux prismes, déterminant ainsi les deux plages d'exploration sur le cliché dont l'image coïncide avec celle de la fente.

L'amplification symétrique comporte deux penthodes à grande résistance interne et l'appareil de lecture est constitué par un trèfle cathodique; le montage symétrique a permis l'alimentation sur réseau. Le schéma est classique (*fig.* 2). Les plaques des deux amplificatrices sont alimentées

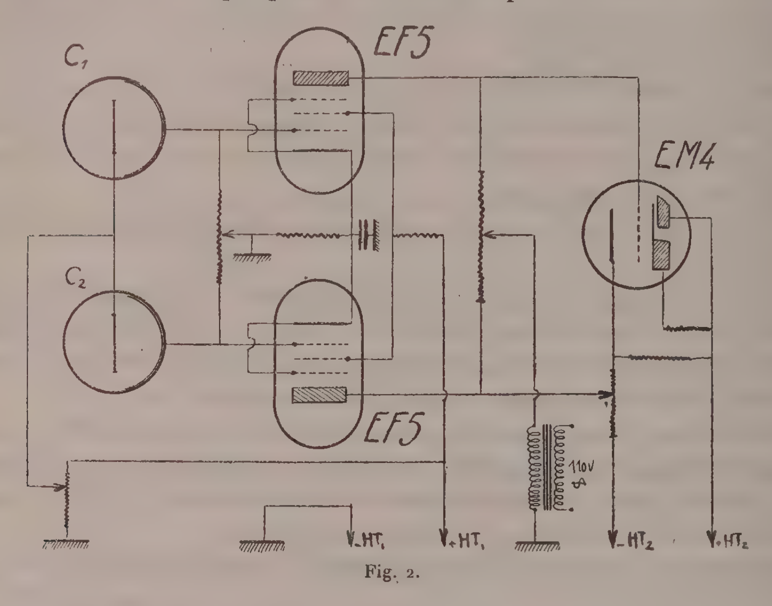


Fig. 2.

en alternatif, ce qui bloque le trèfle sur la valeur zéro pendant toute l'alternance négative et facilite la lecture (*fig.* 3).

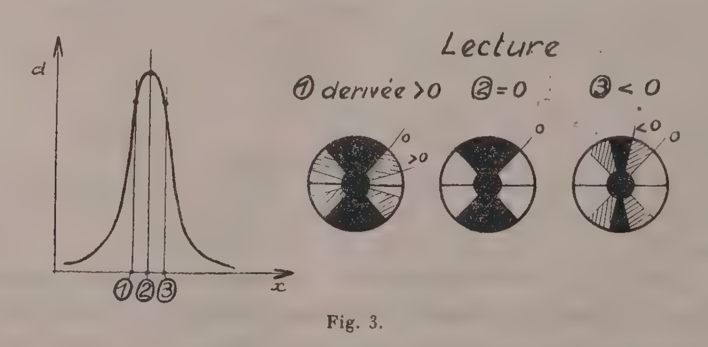


Fig. 3.

Avec l'appareil réalisé, il est possible de pointer une raie de $0^{mm},20$

de largeur, de densité 0,5 au-dessus du voile, avec une précision de l'ordre de 0,002 à 0^{mm},001. La déviation totale du bord extérieur du trèfle atteint 10^{mm} et la dérivée varie rapidement au voisinage du zéro.

Toutefois le banc utilisé ne permet pas d'apprécier d'une façon certaine la précision de la mesure. Il serait d'ailleurs souhaitable de réaliser un montage plus poussé, à amplification plus élevée, pour juger de possibilités intéressantes (raies faibles, raies floues). Un appareil de ce type, destiné à être monté sur comparateur Zeiss, est actuellement à l'étude.

OPTIQUE PHYSIQUE. — *Étude expérimentale de l'anisotropie de l'effet Raman dans les cristaux cubiques.* Note de Mlle **Lucienne Couture** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous rectifierons d'abord les prévisions théoriques données dans une Note précédente [1] au sujet du facteur de dépolarisation ρ et de l'intensité I des raies provenant de vibrations triplement dégénérées. Un raisonnement sommaire nous avait fait indiquer que ρ et I demeuraient constants quelle que soit l'orientation du cristal; en réalité, ces grandeurs doivent varier, comme cela se produit pour les vibrations doublement dégénérées. En effet, chacune des trois vibrations composantes d'une oscillation fondamentale triple est symétrique par rapport à l'un des axes binaires du tétraèdre et antisymétrique par rapport aux deux autres; chacune des coordonnées normales correspondantes q', q'', q''' a une orientation bien déterminée dans le cristal. Le calcul de moyennes fait précédemment doit être remplacé par un calcul analogue à celui que nous avons appliqué aux vibrations doubles [1]. Calculons d'abord les tenseurs de polarisabilité dérivés rapportés à des axes ayant différentes orientations dans le cristal. Par rapport aux axes binaires du tétraèdre $Oxyz$ (confondus avec les axes quaternaires du cube), on a

$$\frac{\partial[T]}{\partial q'}=\varepsilon_0\begin{vmatrix}0&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{vmatrix},\qquad \frac{\partial[T]}{\partial q''}=\varepsilon_0\begin{vmatrix}0&0&1\\0&0&0\\1&0&0\end{vmatrix},\qquad \frac{\partial[T]}{\partial q'''}=\varepsilon_0\begin{vmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&0\end{vmatrix}.$$

Rapportés à des axes $Ox'y'z'$ déduits des précédents par une rotation de 45° autour de Oz, ces tenseurs deviennent

$$\frac{\partial[T]}{\partial q'}=\varepsilon_0\begin{vmatrix}0&0&\frac{1}{\sqrt{2}}\\0&0&\frac{1}{\sqrt{2}}\\\frac{1}{\sqrt{2}}&\frac{1}{\sqrt{2}}&0\end{vmatrix},\qquad \frac{\partial[T]}{\partial q''}=\varepsilon_0\begin{vmatrix}0&0&\frac{1}{\sqrt{2}}\\0&0&-\frac{1}{\sqrt{2}}\\\frac{1}{\sqrt{2}}&-\frac{1}{\sqrt{2}}&0\end{vmatrix},$$

$$\frac{\partial[T]}{\partial q'''}=\varepsilon_0\begin{vmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&0\end{vmatrix}.$$

[1] *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 902.

Rapportés aux axes $Ouvw$ définis dans la Note précédente, Ow étant un axe ternaire, ces tenseurs deviennent

$$\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'} = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} -\frac{2}{3} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{3\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{3\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{3} \end{vmatrix} \qquad \frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q''} = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} -\frac{2}{3} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{3\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{3\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{3} \end{vmatrix},$$

$$\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'''} = \varepsilon_0 \begin{vmatrix} \frac{1}{3} & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ 0 & -1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & \frac{2}{3} \end{vmatrix}.$$

On en déduit les valeurs de ρ et de I dans les divers cas d'étude numérotés comme dans la Note précédente

Cas 1.......... $\rho = 2,\quad \mathrm{I} = 3\,\varepsilon_0^2$

Cas 2 *a*........	$\rho = 2,$	$\mathrm{I} = 3\,\varepsilon_0^2$	Cas 3 *a*........	$\rho = \frac{2}{5},$	$\mathrm{I} = \frac{7}{3}\,\varepsilon_0^2$
» 2 *b*........	$\rho = \frac{1}{2},$	$\mathrm{I} = 3\,\varepsilon_0^2$	» 3 *b*........	$\rho = \frac{3}{4},$	$\mathrm{I} = \frac{7}{3}\,\varepsilon_0^2$
» 2 *c*........	$\rho = 1,$	$\mathrm{I} = 2\,\varepsilon_0^2$	» 3 *c*........	$\rho = \frac{3}{5},$	$\mathrm{I} = \frac{8}{3}\,\varepsilon_0^2$

L'expérience confirme nos prévisions théoriques. Nous avons d'abord étudié la raie de la fluorine, située à 322 cm^{-1}, qui provient d'une vibration triplement dégénérée. En donnant au cristal quatre des orientations définies ci-dessus, nous avons obtenu les résultats suivants

Cas 1..........	ρ mesuré	1,8	ρ calculé	2
» 2 *a*........	»	1,8	»	2
» 2 *c*........	»	1,2	»	1
» 3 *a*........	»	0,46	»	0,4

Nous avons ensuite étudié le nitrate de plomb et le nitrate de strontium; nous ne communiquerons ici que les résultats relatifs à des vibrations externes

	ρ mesuré								
	$(NO_3)_2Pb$			$(NO_3)_2Sr$			ρ calculé		
$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	96.	123,5.	145.	109.	128.	183.	Simple.	Double.	Triple.
Cas 2 *a*...	$1{,}9_5$	$<0{,}03$	>1	–	–	–	0	0	2
» 2 *b*...	0,52	>1	0,41	–	–	–	0	3	0,5
» 3 *a*...	0,44	3,7	0,48	0,35	2,5	2,1	0	2	0,4
» 3 *b*...	0,76	0,97	0,77	–	–	–	0	1	0,75

Il résulte de ces nombres que les raies 123,5, 128 et 183 sont dues à des

vibrations doublement dégénérées ([2]), les raies 96, 145 et 109 à des vibrations triplement dégénérées.

On voit que pour classer les raies de Raman d'un cristal cubique, il peut suffire de l'étudier dans une seule orientation bien définie, par exemple celle où un axe ternaire coïncide avec la condition d'éclairement (cas $3a$).

SPECTROSCOPIE. — *Spectre infrarouge et structure des amides monosubstitués sodés.* Note ([1]) de M. **Henri Lenormant**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons déjà signalé que les amides monosubstitués présentent entre 6 et 7^{μ} deux bandes caractéristiques, l'une vers 6^{μ}, l'autre vers $6^{\mu},40$ ([2]).

La bande 6^{μ} semble due à la vibration de valence du groupement C=O dont la fréquence est perturbée par le voisinage de l'azote ([3]).

La bande $6^{\mu},40$ paraît bien devoir être interprétée comme la vibration antisymétrique d'une molécule mésomère triangulaire du type $R-C\langle{}^{O}_{N-H}$ analogue à celle du carboxyl ionisé $\left[R-C\langle{}^{O}_{O}\right]$. Cette interprétation implique forcément que la liaison du radical N— substitué à l'azote est du type électrovalent, de telle sorte qu'en première approximation, l'état réel des amides monosubstitués peut être représenté par l'équilibre de deux formes, l'une covalente $R-C\langle{}^{O}_{N(H)-R}$, l'autre ionique $\left[R-C\langle{}^{O}_{N-H}\right]^{-}R^{+}$ ([2]).

Lorsque la fonction amide fait partie intégrante d'une formation cyclique (lactames, dicétopipérazines), seule la bande 6^{μ} existe, indiquant l'existence d'une seule forme covalente ([3]).

L'hydrogène fixé à l'azote peut être remplacé par le sodium avec formation de dérivés sodés $R-C\langle{}^{O}_{N(Na)-R'}$.

Le spectre de ces corps ne présente pas de bande à 6^{μ}, mais seulement une très

([2]) La raie signalée à 160 cm^{-1} dans le spectre du nitrate de plomb par B. L. Rao (*Proc. Ind. Acad. Science*, A, **14**, 1941, p. 48) est en réalité double et demande une étude plus approfondie.

([1]) Séance du 21 avril 1947.

([2]) H. Lenormant, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 545; **222**, 1946, p. 136; **222**, 1946, p. 1293.

([3]) H. Lenormant, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 1133.

forte bande à $6^{\mu},40$ et dans la région au delà de 7^{μ}, entre $7^{\mu},00$ et $7^{\mu},50$ une autre bande bien visible. Ces deux bandes peuvent être attribuées aux vibrations antisymétrique et symétrique du groupement $R-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow N\\ \quad H\end{smallmatrix}$.

Les modifications spectrales semblent donc indiquer une ionisation complète du radical N-substitué. Tout se passe comme si la forte tendance ionique du second substituant réagissait sur le caractère de la liaison du premier. Le phénomène s'observe d'une façon plus frappante encore dans le cas des dicétopipérazines qui existent normalement seulement sous la forme covalente et qui donnent des dérivés sodés par simple séjour en milieu alcalin. On observe la disparition progressive de la bande 6^{μ} qui est remplacée par une bande à $6^{\mu},40$.

Cette modification s'accompagne d'une fragilité très grande de la molécule qui se rompt alors très facilement et d'une racémisation quand le carbone N-substitué est dissymétrique.

Cette racémisation s'explique assez bien si l'on considère qu'en raison de l'ionisation d'une des valences, le carbone en question doit être considéré comme tricoordonné et porteur d'une charge positive $\overset{|}{\diagup C \diagdown}$.

Un tel atome est vraisemblablement plan et non dissymétrique.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le nuage de Bikini.* Note de M. **André Debierne.**

J'ai montré, antérieurement aux expériences de Bikini [1], que l'explosion d'une bombe atomique doit être accompagnée de la formation d'une grande masse de gaz nitriques obtenus par combinaison de l'azote et de l'oxygène de l'air, et j'en ai déduit différentes conséquences. Dans les descriptions et les commentaires des expériences de Bikini dont j'ai eu connaissance, aucune allusion n'est faite à la formation de gaz nitriques.

Toutes les publications faites à ce sujet ont été rédigées avec les renseignements fournis par les autorités officielles américaines qui ont gardé secrètes la plupart de leurs observations. Il est cependant nécessaire de faire connaître les éléments les plus importants qui interviennent dans de telles expériences, car ils peuvent avoir des conséquences d'intérêt général.

La formation d'une très grande quantité de gaz nitriques dans l'explosion dans l'air d'une bombe atomique est évidente. L'énergie de la fission d'atome prend la forme cinétique dès la séparation des fragments d'atomes, comme cela est montré dans l'expérience bien connue de M. F. Joliot, et l'on doit admettre en première approximation que la plus grande partie de l'énergie atomique est transformée en chaleur, cédée en un temps très court au milieu environnant. Celui-ci est porté à une température extrêmement élevée, dont les effets ont

---

(1) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1124.

pu être constatés directement, et nous savons que dans ces conditions il se produit dans l'air du gaz NO, puis NO_2 et enfin NO_3H. (La formation des gaz nitriques me paraît d'ailleurs confirmée par le fait que le nuage de Bikini a été décrit par certains observateurs, comme ayant une teinte rosée ou légèrement rougeâtre, ce qui correspondrait à la présence de vapeurs nitreuses NO_2.)

Les trois effets principaux de la bombe atomique sont donc : les actions mécaniques de destruction dues au souffle et aux ondes de choc de l'explosion, le rayonnement de corps radioactifs produits dans la fission, et la formation des gaz nitriques. Le rayonnement des corps radioactifs est d'abord extrêmement intense et peut correspondre pendant un temps court à celui d'une grande masse de radium. Cependant les corps radioactifs doivent être dispersés par l'explosion dans un très grand volume et l'action de leur rayonnement à la surface du sol peut être beaucoup moins importante qu'on l'imagine.

La quantité de NO_3H qui peut théoriquement être produite par l'explosion d'une bombe de 50^{kg} est de l'ordre de $50\,000^{t}$. Diluée dans l'air dans une proportion de quelques millièmes, elle donnera un mélange gazeux très nocif occupant un volume capable de couvrir une surface de plusieurs centaines de kilomètres carrés sur une épaisseur de plusieurs centaines de mètres. Des effets asphyxiants très importants peuvent donc se produire dans certaines circonstances.

Théoriquement chaque molécule NO_3H peut devenir un centre de condensation susceptible de provoquer la formation d'une gouttelette d'eau plus ou moins grosse suivant l'état de l'atmosphère. Avec une bombe de 50^{kg} il peut être créé suffisamment de centres pour donner une concentration moyenne de 25 millions de centres par centimètre cube d'air dans une couche de 40^{km} de hauteur sur toute la surface de la Terre, et ces centres peuvent persister pendant des années avant d'être éliminés ([2]). (On peut rappeler à ce sujet que l'éruption volcanique du Krakatoa a projeté des poussières dans l'atmosphère, produisant certains effets optiques, accompagnés certainement d'effets météorologiques, qui ont pu être observés pendant plus de trois années, dans des régions réparties sur toute la suface du globe.)

Les centres nitriques dispersés par les courants atmosphériques doivent être très inégalement répartis dans l'atmosphère, et il peut exister des régions où leur concentration locale est beaucoup plus grande que la concentration moyenne déjà considérable. Cette accumulation de centres de condensation en certaines régions et sous certaines circonstances peut évidemment être la cause de phénomènes météorologiques exceptionnels. Un effet moyen d'ensemble peut aussi être envisagé (sécheresse relative, ciel voilé, brumes abondantes, diminution du rayonnement solaire utilisable).

En conclusion, je pense que lorsque les phénomènes météorologiques se

([2]) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1352.

présentent d'une manière anormale pendant des périodes plus ou moins longues, que des effets exceptionnels ou inattendus sont observés, il est naturel et raisonnable de supposer que les centres nitriques sont plus ou moins responsables. Ces considérations devraient intervenir dans les projets d'expériences sur la bombe atomique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination de l'ordre de quelques réactions chimiques hétérogènes.* Note (1) de MM. **Robert Stumper** et **Frédéric Classen**, présentée par M. Louis Hackspill.

Au cours de nos recherches sur la cinétique et la catalyse d'un certain nombre de réactions chimiques hétérogènes, nous avons déterminé l'ordre de ces réactions par les méthodes classiques : 1° le calcul des constantes cinétiques; 2° la méthode d'isolement d'Ostwald; 3° la mesure des durées de demi-réactions, et 4° la méthode différentielle de Van't Hoff. Ces deux derniers procédés exigent la mise en œuvre d'au moins deux séries d'expériences, à concentrations initiales différentes de la substance dont on veut suivre la marche réactionnelle, ce qui n'est pas possible dans bien des cas. La méthode de Van't Hoff, basée sur la comparaison des vitesses initiales, reste souvent en défaut par suite de l'impossibilité de mesurer exactement cette vitesse, devant être prise au moment où elle est à son maximum. D'autre part elle ne peut être appliquée aux réactions à période d'induction. Nous avons modifié cette méthode, en lui enlevant son caractère d'incertitude et en l'appliquant même à une seule expérience.

En effet la détermination directe de l'ordre n d'une réaction à partir de l'équation générale

$$-\frac{dc}{dt}=k.c^{n}$$

est possible si on l'effectue à intervalles réguliers pendant l'évolution du système réactionnel, de préférence dans la partie médiane de la courbe afférente. On obtient ainsi les valeurs successives des concentrations Δc, $\Delta c'$, ..., pour des variations correspondantes du temps Δt. L'ordre n s'obtient par la formule

$$n=\frac{\log\frac{\Delta c}{\Delta t}-\log\frac{\Delta c'}{\Delta t}}{\log c-\log c'}.$$

Cette méthode nous renseigne sur l'ordre moyen de la réaction étudiée et ensuite sur ses variations au cours de la progression de cette réaction. Nous avons appliqué cette méthode avec succès à différentes réactions, même hétérogènes, et nous donnons dans le tableau ci-contre quelques exemples.

(1) Séance du 14 avril 1947.

Ordre de réaction.

Réaction.	a. Durée de demi-réaction.	b. Méthode différentielle modifiée.	Constante de vitesse.
1	non dét.	1,10	$k_1 = 0,0231$
2	1,06	1,01	$k_1 = 0,0262$
3	1,85	2,03	$k_2 = 0,1414$
4	1,85	2,02	$k_2 = 0,00232$
5	2,12	1,99	$k_2 = 0,1078$
6	2,00	2,17	$k_2 = 0,1860$
7	2,00	2,16	$k_2 = 0,2362$
8	2,00	2,05	$k_2 = 0,2986$
9	2,47	1,93	$k_2 = 0,0749$
10	2,00	2,04	$k_2 = 0,1357$
11	2,01	2,13	$k_2 = 0,00104$
12	3,50	3,09	$k_3 = 0,00278$

Réactions. — 1° Dissociation therm. $2ZrO_2.P_2O_5.SO_3$ à 1000°C. 2° Dissoc. therm. de $NaHCO_3$, sol. aq. $c_0 = 0,02\,n$ à 100°. 3° Dissoc. therm. de $Ca(HCO_3)_2$ sol. aq. $c_0 = 0,01\,n$ à 100°. 4° Dissoc. de $Ca(HCO_3)_2$ p. élim. de CO_2, sol. aq. $c_0 = 0,01\,n$ à 20° par cour. d'air en présence de $CaCO_3$ catalys. 5° Dissoc. therm. de $Ca(HCO_3)_2$ sol. aq. $c_0 = 0,005\,n$ à 100°. 6° Dissoc. therm. de $Ca(HCO_3)_2$ sol. aq. $c_0 = 0,005\,n$ à 100° (sous cour. d'air). 7° Dissoc. therm. de $Sr(HCO_3)_2$ sol. aq. $c_0 = 0,005\,n$ à 100°. 8° Dissoc. therm. de $Sr(HCO_3)_2$ sol. aq. $c_0 = 0,005\,n$ à 100° (sous cour. d'air). 9° Dissoc. therm. de $Ba(HCO_3)_2$ sol. aq. $c_0 = 0,005\,n$ à 100°. 10° Dissoc. therm. de $Ba(HCO_3)_2$ sol. aq. $c_0 = 0,005\,n$ à 100° (sous cour. d'air). 11° $Ca^{++} + CO_3'' = CaCO_3$, mélange équimoléculaire sol. 0,0052 n à 20°. 12° $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$ sol. aq. mélange équimolécul. sol. 0,00275 n à 20°. (*Remarque* : c_0 = concentration initiale.)

D'après ces résultats la dissociation thermique de $ZrO_2.P_2O_5.SO_3$ solide et de $NaHCO_3$ en solution aqueuse est du premier ordre. Les dissociations de $Ca(HCO_3)_2$, $Sr(HCO_3)_2$ et $Ba(HCO_3)_2$ en solution aqueuse sont, vis-à-vis de HCO_3', du deuxième ordre, à condition que la décomposition correspondante des ions HCO_3' reste le processus le plus lent, ce qui n'est pas toujours le cas. La précipitation de l'ion Ca^{++} par l'anion CO_3'' est, aux concentrations équimoléculaires, également du deuxième ordre, suivant la réaction

$$Ca^{++} + CO_3'' = CaCO_3.$$

Par contre, la réaction, en solution aqueuse

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

est, aux concentrations équimoléculaires, du troisième ordre, ce qui permet d'interpréter la précipitation de la dureté temporaire des eaux par la chaux par l'équation

$$Ca^{++} + HCO_3' + OH' = CaCO_3 + H_2O.$$

Dans l'étude cinétique de cette réaction on doit évidemment tabler sur les

concentrations globales de Ca^{++} (= concentration des ions Ca^{++} due au bicarbonate plus celle apportée par la chaux).

Ces quelques exemples suffisent pour montrer l'utilité de la détermination de l'ordre de réaction, appliquée aux réactions hétérogènes.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur des variations de la vitesse de détonation des mélanges gazeux combustibles*. Note (¹) de MM. **Henri Guénoche** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Depuis les travaux de Berthelot et Vieille, Mallard et Le Chatelier, H. B. Dixon (²), etc., il est admis que la vitesse de l'onde explosive dans un mélange gazeux de nature et de composition déterminées est non seulement indépendante de la nature des parois, mais aussi du diamètre du tube dans lequel elle se propage, de sorte qu'elle est considérée comme une caractéristique du mélange. Or, récemment, K. Shchelkin (³) a signalé qu'en disposant un fil métallique enroulé en spirale contre la paroi interne du tube, on réduisait notablement la vitesse de détonation dans le cas des mélanges hydrogène-oxygène, éthane-oxygène et éthylène-oxygène.

Nous avons fait une étude systématique de ce phénomène de manière à mettre en évidence les facteurs dont il dépend. A l'intérieur d'un tube en pyrex, et sur une fraction seulement de sa longueur, était disposé contre la paroi un fil cylindrique d'aluminium enroulé en spirale. Les enregistrements obtenus à l'aide de la méthode chronophotographique de Mallard et Le Chatelier, présentent une première portion rectiligne correspondant à la propagation de la détonation dans la première partie du tube. Elle est suivie d'une seconde partie, également rectiligne, mais faisant un angle avec la première; elle correspond à une détonation se propageant dans la partie du tube où est disposée la spirale métallique, mais à une vitesse bien inférieure à celle de la première partie du tube. Certains résultats numériques obtenus avec des mélanges acétylène-oxygène, propane-oxygène et gaz de ville-oxygène sont rassemblés dans les tableaux suivants dans lesquels d (mm) désigne le diamètre du tube de verre, n le nombre de spires par centimètre, e (mm) le diamètre du fil métallique, D (m/sec) la vitesse de détonation dans la première partie du tube, V (m/sec) la vitesse de détonation dans la partie comprenant la spirale métallique et r le rapport V/D.

(¹) Séance du 21 avril 1947.

(²) Berthelot et Vieille, *Sur la force des matières explosives*, Paris, 1883; Mallard et Le Chatelier, *Ann. Mines*, 4, 1883, p. 274; H. B. Dixon, *Trans. Roy. Soc.*, **184**, 1893, p. 97; **200**, 1903, p. 315.

(³) *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, **20**, 1945, p. 303.

1. *Mélange* $2C_2H_2 + O_2$; $d = 7$; $e = 2$; $D = 2370$.

n	1.	1,2.	1,5.	1,7.	2.	3.	4.
V	1878	1161	924	924	900	853	1066
r	0,78	0,49	0,39	0,39	0,38	0,36	0,45

2. *Mélange* $2C_2H_2 + O_2$; $e = 1$; $D = 2370$.

	$d = 7$.						$d = 9$.					
n	1,2.	1,8.	3,0.	4,5.	5,0.	6,5.	1.	2,5.	3.	3,8.	4,9.	6,0.
V	2014	1659	1375	1256	1209	1373	1991	1872	1683	1541	1469	1541
r	0,85	0,70	0,58	0,53	0,51	0,58	0,84	0,79	0,71	0,65	0,62	0,65

3. *Mélange gaz de ville* (31,2 %)—*Oxygène*; $d = 9$; $e = 2$; $D = 2020$.

n	1.	1,3.	2,5.	3.	4.
V	1620	1052	1034	952	1055
r	0,80	0,52	0,46	0,48	0,52

4. *Mélange* C_3H_8 (32,2 %)—O_2; $D = 2605$.

	$d = 9$; $e = 1$.		$d = 7$; $e = 2$.
n	3.	4,7.	1.
V	1596	1080	1720
r	0,61	0,41	0,66

De ces résultats on déduit les conclusions suivantes : 1° pour un mélange donné les courbes $r = f(n)$ présentent un minimum qui a lieu lorsque l'intervalle séparant deux spires consécutives est sensiblement égal à l'épaisseur e du fil. Ce minimum s'étale lorsque le rapport e/d augmente; 2° pour un diamètre du tube et un pas de la spirale donnés, la vitesse de détonation est d'autant plus faible que le fil est plus gros; 3° pour une épaisseur et un pas constants du fil métallique, la vitesse de détonation est d'autant plus élevée que le diamètre du tube est plus grand.

D'autres enregistrements ont permis de mettre en évidence les faits suivants : 1° les paramètres géométriques étant constants, la variation de vitesse dépend de la composition du mélange étudié; 2° les enregistrements photographiques présentent fréquemment des stries dans la partie du tube comprenant le fil métallique et ils ont l'aspect sinusoïdal des ondes *hélicoïdales*; 3° si l'on amorce l'inflammation dans la partie du tube où se trouve le fil métallique, la période de prédétonation est raccourcie comme cela a lieu avec une rugosité quelconque [4].

Dans certains cas, la vitesse de détonation est abaissée à des valeurs bien inférieures à toutes celles mesurées jusqu'ici et l'on peut se demander si l'on a bien affaire à une véritable détonation. Il semble qu'il en soit ainsi, car sa

[4] P. LAFFITTE, *Ann. Phys.*, 4, 1925, p. 587.

vitesse est bien constante sur la longueur où on la mesure (40 à 50^{cm}). Cependant l'aspect strié des photographies permet de supposer qu'il s'agit d'un phénomène peu stable, comme dans les ondes *hélicoïdales* (⁵).

On peut enfin signaler que le dispositif précédent n'est pas le seul qui puisse abaisser la vitesse de détonation des mélanges gazeux. C'est ainsi qu'on obtient des résultats analogues en plaçant une tige métallique filetée à l'intérieur du tube où se propage le phénomène explosif.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le dosage électrolytique du thallium.* Note de M. **Jean Besson**, présentée par M. Louis Hackspill.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour le dosage électrolytique du thallium (¹). Classen a conseillé la précipitation à l'état métallique par électrolyse d'un oxalate double d'ammonium et de thallium; mais le dépôt est extrêmement oxydable et ne peut guère être pesé. Les différents artifices tentés pour remédier à cet inconvénient (dépôt d'une couche protectrice de zinc sur le thallium, mesure du volume d'hydrogène dégagé par dissolution du thallium électrolytique dans un acide) ne sont pas satisfaisants. Au contraire, le dépôt à l'anode sous forme d'oxyde est à la fois plus simple et plus exact. Pour l'obtenir, Heiberg (²) électrolyse une solution sulfurique étendue de sulfate thalleux en présence d'acétone, tandis que Gallo et Cenni (³) utilisent une solution oxalique du même sel. Le dépôt est adhérent et peut être facilement desséché et pesé. La difficulté provient ici du désaccord sur la formule du peroxyde ainsi déposé, c'est-à-dire sur le facteur de réduction à utiliser. Tandis que Heiberg pensait avoir affaire au sesquioxyde normal Tl_2O_3 ($Tl/Tl_2O_3 = 0,895$), Gallo et Cenni ont cru pouvoir déduire de l'analyse chimique qu'il s'agissait de l'oxyde Tl_3O_5 ($Tl/Tl_3O_5 = 0,884$). Centnerszwer et Trebaczkiewicz (⁴) y voient un bioxyde TlO_2 ($Tl/TlO_2 = 0,864$), mais Gutbier et Dieterle (⁵), étudiant le même dépôt électrolytique, montrent qu'il ne contient pas d'oxyde supérieur à Tl_2O_3 et que l'erreur pourrait provenir de l'adsorption de SO_3^{--} en quantité notable (1 %). Reprenant d'ailleurs le mode opératoire de chacun des auteurs cités plus haut, j'ai souvent constaté qu'une partie du thallium était perdue sous forme de dépôt métallique à la cathode. Le procédé est donc à rejeter définitivement pour un dosage précis.

(⁵) Voir à ce sujet, P. Laffitte, *IIᵉ Congrès mondial du Pétrole*, Paris, 1937, p. 738; N. Manson, *Thèses*, Paris, 1945.

(¹) Rüdisüle, *Nachweiss, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Band VI, Bern (1923).

(²) *Z. für Anorg. Chemie*, **35**, 1903, p. 347.

(³) *Atti Accad. Lincei*, **17**, (5), 1908, p. 276.

(⁴) *Zeits. f. Phys. Chemie*, A, **165**, 1933, p. 367.

(⁵) *Zeits. f. Elektrochemie*, **29**, 1923, p. 457.

Mais la nature de l'oxyde de thallium déposé à l'anode par électrolyse d'une solution acide de sel thalleux reste à déterminer.

La difficulté provient du poids atomique élevé du thallium (204,4), une faible différence de composition centésimale séparant seule deux oxydes tels que Tl_2O_3 et TlO_2. La méthode de réduction électrochimique de Rollet, décrite précédemment [6], est particulièrement indiquée dans un cas pareil. En effet, à condition d'utiliser des courants de décharge assez faibles, la réduction des oxydes est quantitative, aucun gaz ne se dégageant sur l'électrode. Les quantités d'électricité traversant la cellule, c'est-à-dire les aires limitées par chaque palier, sont donc proportionnelles aux quantités d'oxygène libéré par le passage d'un oxyde au suivant, et l'identification d'un palier entraîne celle de tous les autres.

Or la décharge à pH 14 de l'oxyde à étudier fournit une courbe à trois paliers très nets. Tant que dure le palier supérieur, l'anode est recouverte de la couche brune de cet oxyde. Le long du palier inférieur le thallium métallique est déposé et l'hydrogène se dégage. Le palier intermédiaire n'apparaît que pour des densités de courant assez faible, phénomène déjà constaté dans le cas du nickel, et correspond à la formation d'un composé soluble. Son potentiel normal est de — 0,33 volt environ, c'est-à-dire précisément celui donné dans les tables pour l'équilibre $Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$. D'autres observations confirment qu'il faut bien attribuer à cet équilibre le palier observé : en particulier, si, après décharge complète, on laisse la cellule au repos pendant 24 heures, on constate que le potentiel est remonté à la valeur du palier intermédiaire, ce qui provient de l'oxydation du thallium déposé sur l'électrode et de sa redissolution à l'état de $TlOH$. On obtient d'ailleurs le même résultat en ajoutant une solution de sel thalleux au contenu du compartiment anodique.

Le rapport des aires limitées par les deux premiers paliers est très exactement de 2. Il en résulte que le palier supérieur correspond à l'équilibre de réduction du sesquioxyde Tl_2O_3 :

$$Tl_2O_3 + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2Tl^+ + 3H_2O, \qquad E_0 = -0,08\ V \text{ à pH } 14.$$

En résumé, le peroxyde de thallium déposé à l'anode par électrolyse d'une solution nitrique de sel thalleux n'est autre que le sesquioxyde normal Tl_2O_3 et non un bioxyde TlO_2 ou un oxyde intermédiaire Tl_3O_5. Mais on ne peut se servir de ce dépôt pour le dosage du métal, car il est difficile de l'obtenir quantitativement. L'application de la méthode de réduction électrochimique au cas du thallium montre, en outre, que celle-ci reste valable même quand l'un des degrés d'oxydation du métal correspond à un composé soluble.

---

(6) Besson, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 28.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir des anisols et des phénétols ortho-halogénés*. Note de MM. **Nguyen-Hoán** et **Buú-Hoï**.

Si les propriétés chimiques de l'anisol et du phénétol sont assez bien connues, il n'en est pas de même de leurs dérivés halogénés. Le présent travail se propose de combler en partie cette lacune : il est consacré à la synthèse de quelques composés nouveaux à partir de l'*o*-chloranisol, de l'*o*-bromanisol, de l'*o*-chlorophénétol et de l'*o*-bromophénétol. Ces dérivés sont destinés à des études physiologiques.

a. Réactions de Friedel-Crafts avec le chlorure de phénacétyle. — Il a été obtenu : le *phénacétyl-4 chloro-3 anisol* (I), F 120° [dans cette réaction, il se forme également du *phénacétyl-4 chloro-3 phénol* (V) fondant à 178°], le *phénacétyl-4 bromo-3 anisol* (III), F 123°; le *phénacétyl-4 chloro-3 phénétol* (II), F 87°, et le *phénacétyl-4 bromo-3 phénétol* (IV), F 85°.

RO—C_6H_3(X)—CO—CH_2—C_6H_5
(I) $R = CH_3$, $X = Cl$ (III) $R = CH_3$, $X = Br$
(II) $R = C_2H_5$, $X = Cl$ (IV) $R = C_2H_5$, $X = Br$
(V) $R = H$, $X = Cl$

La réaction avec l'isatine, selon Pfitzinger, donne l'*acide* (*chloro-3' anisyl*)-2 *phényl*-3 *cinchoninique* $C_{23}H_{16}O_3NCl$, F 315° (décomp.) à partir de la cétone (I), et l'*acide* (*bromo-3' anisyl*)-2 *phényl*-3 *cinchoninique* $C_{23}H_{16}O_3NBr$, F 310° (décomp.) à partir de la cétone (III). Ce dernier acide peut être décarboxylé en (*bromo-3' anisyl*)-2 *phényl*-3 *quinoléine* $C_{22}H_{16}ONBr$, F 114° dont le picrate fond vers 230° (décomp.).

b. L'action du bromure de phénylmagnésium sur les désoxybenzoïnes précitées (I) à (IV), suivie de la déshydratation formique des alcools tertiaires obtenus ainsi, conduit à des *triaryléthylènes*.

RO—C_6H_3(X)(—C_6H_5)>C═C<(Y)(C_6H_5)
(VI) $R = CH_3$, $X = Cl$, $Y = H$
(VII) $R = CH_3$, $X = Cl$, $Y = Br$
(VIII) $R = C_2H_5$, $X = Cl$, $Y = H$
(IX) $R = CH_3$, $X = Br$, $Y = H$
(X) $R = CH_3$, $X = Y = Br$

A partir de la cétone (I), on a préparé l'α.β-*diphényl*-β-(*chloro*-3 *anisyl*)-*éthylène* (VI), F 140°, qui peut être bromé en α-*bromo*-α.β-*diphényl*-β (*chloro*-3 *anisyl*)-*éthylène* (VII), F 131°; la cétone (II) conduit à l'α.β-*diphényl*-β (*chloro*-3 *phénétyl*)-*éthylène* (VIII), F 93°; la cétone (III) permet d'obtenir l'α.β-*diphényl*-β (*bromo*-3 *anisyl*)-*éthylène* (IX), F 140°, qui, traitée par le brome, fournit l'α-*bromo*-α.β-*diphényl*-β (*bromo*-3 *anisyl*)-*éthylène* (X), F 110°. L'action du bromure d'α-naphtylmagnésium sur la cétone (III) conduit à l'α-*phényl*-β (α'-*naphtyl*)-β (*bromo*-3 *anisyl*)-*éthylène* $(\alpha.C_{10}H_7)[C_6H_3Br(OCH_3)]C{=}CH{-}C_6H_5$, F vers 111°.

c. La réaction anormale de L. Gattermann [1] entre le chlorure de phéna-

[1] *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, **22**, 1889, p. 1130.

cétyle et l'*o*-chloranisol en présence de Cl_3Al en excès conduit à l'*α-phényl-β.β-bis (chloro-3 anisyl)-éthylène* (XI), F 106°; avec l'*o*-bromanisol, on obtient l'*α-phényl-β.β-bis (bromo-3 anisyl)-éthylène* (XII), F 115°.

(XI) X = Cl
(XII) X = Br
(XIII)

d. La réaction de Friedel-Crafts entre l'*o*-chloranisol et l'anhydride phtalique conduit à l'*acide (chloro-3 anisoyl)-2 benzoïque* $C_{15}H_{11}O_4Cl$, F 168°, cyclisable par le chlorure de benzoyle en *méthoxy-2 chloro-3 anthraquinone* (XIII), F 245°.

e. La réaction de Friedel-Crafts entre l'anhydride succinique et l'*o*-chloranisol ou l'*o*-chlorophénétol conduit aux *acides β (chloro-3 anisoyl)-propionique* (XIV), F 189°, et β *(chloro-3 phénétoyl)-propionique* (XV), F 184°, lesquels sont réduits selon Clemmensen en *acides γ (chloro-3 anisyl)-butyrique* (XVI), F 53°, et γ *(chloro-3 phénétyl)-butyrique* (XVII), (liquide $É_{1,5}$ 210-220°).

(XIV) $R = CH_3$
(XV) $R = C_2H_5$
(XVI) $R = CH_3$
(XVII) $R = C_2H_5$

f. La cyclisation (par Cl_3Al) du chlorure de l'acide (XVI) conduit à la *chloro-6 méthoxy-7 tétralone-1* (XVIII), F 104°. La réaction de cette cétone sur l'isatine selon Pfitzinger fournit la *chloro-3' méthoxy-2' carboxy-10 dihydro-3.4 benzo-1.2 acridine* (XIX), F 268°, décarboxylable en *chloro-3' méthoxy-2' dihydro-3.4 benzo-1.2 acridine* (XX), F 151°, dont le picrate fond à 250° (décomp.).

(XVIII)
(XIX) $R = CO_2H$
(XX) $R = H$

Tous ces corps seront décrits en détail dans la thèse de l'un de nous (N. H.).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques réactions d'oxydation en série alicyclique*. Note [1] de MM. **Max Mousseron, Robert Jacquier** et **François Winternitz**, présentée par M. Marcel Delépine.

I. Oxydations par l'anhydride sélénieux. — *Chloro-1 cyclohexène*. — L'oxydation, réalisée selon la technique de Guillemonat [2], conduit à un acétate $É_{15}$ 107-8°, d_{25}^{25} 1,168; n_D^{25} 1,4805, saponifié en un alcool $É_{15}$ 86-7°, d_{25}^{25} 1,184; n_D^{25} 1,5066, qui a été identifié comme étant le chloro-2 cyclohexène-2 ol-1 par son oxydation sulfochromique en chloro-2 cyclohexène-2 one-1 F 70° sem. carb., F 195-8° déc. [3].

Chloro-1 cyclopentène. — Réalisée par une méthode différente [4], l'oxydation permet d'isoler un acétate $É_{18}$ 85-7°, d_{25}^{25} 1,160; n_D^{25} 1,4749, saponifié en un alcool $É_{18}$ 70-2°, d_{25}^{25} 1,179; n_D^{25} 1,4890; l'oxydation sulfochromique de ce dernier conduit à la chloro-1 cyclopentène-1 one-3 sem. carb. F 235-7° déc. [3].

Méthyl-1 chloro-3 cyclohexène-3. — On obtient un acétate $É_{15}$ 120° saponifié en un alcool $É_{20}$ 98-9°, d_{25}^{25} 1,104; n_D^{25} 1,4928, dont l'oxydation sulfochromique donne la méthyl-1 chloro-3 cyclohexène-3 one-2 $É_{20}$ 105-6°, d_{25}^{25} 1,136; n_D^{25} 1,4990 sem. carb. F 188°. L'hydrogénation en présence de noir de palladium donne la méthyl-1 chloro-3 cyclohexanone-2 $É_{15}$ 95° identifiée, comme dans un travail antérieur [3], par action du méthylate de sodium.

Chloro-1 cyclohexène-2 [5]. — L'oxydation, assez faible, conduit à de petites quantités d'un ester $É_{15}$ 105°, d_{25}^{25} 1,203; n_D^{25} 1,5107, qui est probablement l'acétate du chloro-1 cyclohexène-2 ol-4.

Méthène-cyclohexane. — Il donne avec un bon rendement un acétate $É_{15}$ 85° saponifié en méthène-2 cyclohexanol (phényluréthane F 61°).

Méthyl-1 cyclohexène-3 actif. — L'oxydation du produit racémique avait déjà été étudiée [2]. Elle se produit de part et d'autre de la double liaison, mais avec formation prépondérante du méthyl-1 cyclohexène-3 ol-5. Le méthyl-1 cyclohexène-2 ol-4, signalé par Guillemonat, provient vraisemblablement de l'oxydation du méthyl-1 cyclohexène-2 qui peut souiller le carbure initial.

Après oxydation sulfochromique du mélange d'alcools et hydrogénation catalytique en présence de noir de palladium, on obtient d'une part la méthyl-2 cyclohexanone active : semicarbazone F 190-1°, $(\alpha)_{546}$ + 6°,2 (c : 0,6 % dans l'éthanol), d'autre part la méthyl-3 cyclohexanone active $(\alpha)_{546}$ — 10°,5 partiellement racémisée.

---

(1) Séance du 21 avril 1947.

(2) *Annales de Chimie*, 11e série, 11, 1939, p. 143.

(3) Mousseron, Winternitz et Jacquier, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1062.

(4) Dane, Schmitt et Rautenstrauch, *Ann. der Chem.*, 532, 1937, p. 29.

(5) Courtot et Pierron, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 45, 1929, p. 289.

Diméthyl-1.3 cyclohexène-3 actif. — On isole un acétate $É_{15}$ 95° saponifié en un alcool $É_{15}$ 84° identifié par oxydation sulfochromique en diméthyl-1.3 cyclohexène-3 one-2 $É_{14}$ 82°, d_{25}^{25} 0,961, n_D^{25} 1,4739; semicarbazone : F 165°, $(\alpha)_{546}$ — 46°,6 (c : 0,6 % dans le méthanol).

L'hydrogénation catalytique conduit à la diméthyl-1.3 cyclohexanone-2 active $É_{15}$ 80°, d_{25}^{25} 0,915, $(\alpha)_{546}$ — 4°,7; semicarbazone : F 215-6° (méthanol) en instantané, F 197-8° en tube capillaire, $(\alpha)_{546}$ + 28°,0 (c : 0,45 % dans un mélange en parties égales de méthanol et de benzène). La semicarbazone isolée correspond donc à un produit de structure *trans*. La cétone qui en est régénérée conduit à un mélange des oximes *cis* et *trans*, ce qui confirme les résultats de Cornubert et de ses collaborateurs (6).

II. Oxydation par l'anhydride chromique. — *Chloro-1 cyclohexène.* — L'oxydation nous a principalement conduits à la chloro-1 cyclohexène-1 one-3 à côté d'une faible quantité de chloro-1 cyclohexène-1 one-6, résultat identique à celui qui a été obtenu dans le cas du méthyl-1 cyclohexène (7).

III. Oxydations par le tétracétate de plomb. — Nous avons utilisé le mode opératoire de Criegee (8). En raison des faibles rendements, l'étude des produits secondaires de l'oxydation n'a pas été poursuivie.

Méthyl-1 cyclohexène. — Par saponification de l'acétate $É_{20}$ 88-90° et oxydation sulfochromique de l'alcool $É_{15}$ 73-5° intermédiairement isolé, nous avons obtenu un mélange en proportions sensiblement égales de méthyl-1 cyclohexène-1 one-3 (sem. carb. F 200°) et de méthyl-1 cyclohexène-1 one-6 (sem. carb. F 210°).

Chloro-1 cyclohexène. — La même suite de réactions nous a conduits à la chloro-1 cyclohexène-1 one-3 à côté de faibles quantités de chloro-1 cyclohexène-1 one-6.

Chloro-1 cyclopentène. — Comme pour son homologue supérieur, l'oxydation porte presque exclusivement en β de la substitution avec formation de la chloro-1 cyclopentène-1 one-3.

Méthène-cyclohexane. — L'oxydation donne principalement un diacétate $É_{12}$ 125° saponifié en méthylol-1 cyclohexanol F 76-77°. Il se forme également une faible quantité d'acétate d'énol du méthylal-cyclohexane $É_{15}$ 70-72° identifié par saponification en aldéhyde sem. carb. F 170°.

---

(6) Cornubert, Anziani, André, de Demo, Joly et Robinet, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **12**, 1945, p. 367.

(7) Whitmore et Pedlow, *J. amer. chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 758.

(8) *Ann. der Chem.*, **481**, 1930, p. 263.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interprétation théorique de l'action des amines sur les cétones α.α'-diacétyléniques.* Note ([1]) de M. **Charles Prévost** et Mlle **Janine Chauvelier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Note ([2]), l'un de nous a montré que les amines non tertiaires s'unissent aux cétones $R-C\equiv C-CO-C\equiv C-R$, engendrant des composés généralement jaunes (J), dont la formule de structure la plus probable est

$$(J)\qquad \begin{matrix} R_2 \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!N-C(R)=CH-CO-C\equiv C-R.$$

Si l'amine est secondaire ($R_1 \neq H \neq R_2$), ces composés sont thermiquement stables; sinon ($R_2 = H$), ils s'isomérisent par chauffage vers 150°.

Si R est un radical aliphatique, l'isomérisation conduit quantitativement à une γ-pyridone (P); si R est un radical phényle, il se fait concurremment un corps coloré.

(P). (A). (B).

Pour rendre compte du fait que les dérivés d'amines secondaires ne se transposent pas, nous envisagerons que les transpositions mettent en jeu un ion multipolaire d'activation très élevée, rendu possible par l'ionisation de H. Si R n'est pas aromatique, cet ion est

$$R_1-\underset{1}{\overset{-}{N}}-\underset{2}{\overset{+}{C}}(R)-\underset{3}{\overset{-}{C}}H-\underset{4}{\overset{+}{C}}(O^-)-\underset{5}{\overset{-}{C}}=\underset{6}{\overset{+}{C}}-R,$$

dont la seule désactivation possible, la neutralisation des pôles 1 et 6, conduit finalement à la pyridone (P); mais si R et R_1 sont C_6H_5, l'activation devient plus élevée, et la formule plane de l'ion ne nous renseigne qu'imparfaitement sur les possibilités de réarrangement.

Nous avons alors pensé que la formation d'ions multipolaires nécessite une mésomérie élevée et, d'après le principe de planéité, que seuls devaient être envisagés les ions plans. Il n'en existe qu'un petit nombre, qui se ramènent d'ailleurs pratiquement à l'un des trois types ci-dessus, se distinguant par des

---

([1]) Séance du 31 mars 1947.

([2]) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 476.

rotations conformes au principe de la liaison mobile et par l'isomérie *cis-trans* éthylénique.

(π) (α) (β)

La désactivation de l'ion (π) ne peut conduire qu'à la pyridone (P) (neutralisation des pôles 11 et 18); celle de l'ion (α) à un composé de structure ortho-naphto-quinonique (A) (neutralisation des pôles 8 et 13) et celle de l'ion (β) à un composé de structure para-naphto-quinonique (B) (neutralisation des pôles 1 et 10). Nous avons pensé que les corps colorés formés à côté des pyridones avaient l'une des formules A ou B; de fait leur oxydation permanganique fournit de l'acide orthophtalique, de l'acide benzoïque, un benzamide et du nitrobenzène, mais ces produits sont compatibles avec les deux structures, et il n'est pas possible de discriminer à coup sûr entre elles.

Un fait cependant est certain : l'introduction d'un substituant en position 20 entrave la planéité de l'ion (π); il faut deux substituants, l'un en 20, l'autre en 24, pour entraver la planéité de l'ion (α), alors que l'ion (β) peut, dans les deux cas, rester plan.

Or, si l'amine condensée est l'orthotoluidine ou l'α-naphtylamine, le rendement en pyridone diminue nettement au profit du rendement en corps coloré, alors qu'il est pratiquement inchangé lorsqu'on remplace l'aniline par la paratoluidine ou la β-naphtylamine.

Si notre façon de voir est exacte, le corps coloré dérivé de la mésidine aurait la constitution (B), celui dérivé des autres amines ayant l'une des constitutions (A) ou (B); or, tous les corps colorés sont rouges, sauf celui dérivé de la mésidine qui est jaune; on sait qu'en général les orthoquinones sont plus colorées que les paraquinones. Toutefois cet argument semble insuffisant pour prononcer une conclusion définitive qui apporterait une confirmation de plus au principe de planéité.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydrogénation et hydrogénation par chauffage sur le nickel de Raney*. Note [1] de M. **Jacques-Émile Dubois**, présentée par M. Marcel Delépine.

Des recherches sur la déshydrogénation par le nickel Raney nous ont amené, pour expliquer la formation de produits de réduction, à reprendre les hypothèses formulées [2] pour la préparation du propanal CH_3CH_2CHO à partir de l'alcool allylique $CH_2:CHCH_2OH$: 1° une transposition de l'hydrogène; 2° une déshydrogénation de la fonction alcool suivie d'une saturation de la double liaison par l'hydrogène libéré (réaction d'échange d'hydrogène).

Dans la présente Note nous mettons en évidence *l'échange d'hydrogène* provoqué par le nickel Raney dans des cas où toute transposition est exclue; nous exposons par ailleurs quelques essais d'hydrogénation par l'hydrogène occlus dans le catalyseur.

Réactions d'échange. — *a. Fonctions alcool-cétone*. — L'échange fonctionnel est prouvé par le déplacement de l'équilibre *alcool-cétone* pour certains alcools et leurs cétones, par le déplacement des échanges *dicétone-cétol-glycol* pour deux β-cétols d'une part et par l'isolement des produits formés au cours de l'échange de l'hydrogène effectué entre un alcool et une cétone de structure différente d'autre part.

1. *Heptanol-2, heptanone-2* $CH_3.CHOH.C_5H_{11} \rightleftharpoons CH_3.CO.C_5H_{11} + H_2$. L'échange fonctionnel est vérifié par le fait qu'en chauffant 12^g d'alcool avec 7^g de catalyseur durant 8 heures à 100-120° nous n'avons obtenu que 56 % d'heptanone-2, alors que, par une distillation continue, on arrive à 88 %. R. Paul [2] a obtenu respectivement 63 % par chauffage prolongé et 95 % d'octanone-2 par distillation à partir de l'alcool correspondant

2. *Pentanolone-4.2 et méthyl-3 pentanolone-4.2*

$$CH_3.CO.CHR.CHOH.CH_3 \begin{cases} \nearrow H_2 + CH_3.CO.CHR.CO.CH_3 \quad \downarrow \\ \searrow + \rightarrow CH_3.CHOH.CHR.CHOH.CH_3 \end{cases} \qquad R = H.\ CH_3$$

$$\rightleftharpoons 2H_2 + CH_3.CO.CHR.CO.CH_3$$

Par distillation lente de ces β-cétols sur le nickel Raney on obtient l'acétyl-acétone et la méthyl-3 acétyl-acétone et très peu des glycols correspondants (distillation très longue, 15 à 20 heures pour 30^g de cétol). Par chauffage à reflux il se forme peu de dicétone et une quantité relativement importante de pentanediol-2.4 et de méthyl-3 pentanediol-2.4.

3. *Alcool isopropylique-heptanone-2*

$$CH_3.CHOH.CH_3 + CH_3.CO.C_5H_{11} \rightleftharpoons CH_3.CO.CH_3 + CH_3.CHOH.C_5H_{11}.$$

---

[1] Séance du 21 avril 1947.

[2] *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 8, 1941, p. 507.

L'alcool isopropylique est déshydrogéné par chauffage sur le nickel Raney en présence d'heptanone-2. L'opération est conduite très lentement (28 heures) à la température de 60-70°. On recueille peu d'hydrogène. Par oximation et acétylation pyridinée, on dose l'acétone, l'heptanone-2 et l'alcool heptylique. L'heptanol-2 ($É_{748}$ 157°) est séparé par boratisation (borate $É_{19}$ 184°). On obtient 28 % d'acétone et 34 % d'heptanol.

b. Fonctions nitrile-amine et nitrile-alcool. — Nous avons essayé d'étendre la réaction d'échange aux nitriles qui sont plus réductibles que les dérivés carbonylés. Nos résultats, particulièrement en série cyclique, sont cependant moins nets. Cela tient vraisemblablement au comportement des amines avec le catalyseur.

II. *Remarques.* — Nous nous sommes demandé, avant de conclure à un échange d'hydrogène, s'il ne s'agissait pas en fait, bien que ce soit peu probable, d'une *hydrogénation par l'hydrogène occlus* parallèle à la déshydrogénation. Cette hypothèse ne peut être retenue : les rendements en produits hydrogénés sont, en effet, supérieurs à ceux calculés à partir des quantités prévues d'hydrogène occlus. En outre, nous avons constaté que, par chauffage du nickel Raney avec des composés *non déshydrogénables*, le groupement carbonyle se réduit difficilement. Le diacétone-alcool donne ainsi 8 % de produits supérieurs. Les nitriles s'hydrogènent aussi très peu.

Dans ces conditions le nickel Raney est cependant capable de provoquer des réactions catalytiques que nous étudions actuellement. L'aniline distillée sur le nickel Raney subit une coupure avec formation d'ammoniac. La phénylhydrazine réagit violemment avec le nickel; par chauffage modéré on obtient surtout de l'ammoniac, de l'aniline, mais aussi du benzène. Les réactions des phénylhydrazones sont moins énergiques et conduisent aussi à l'aniline. Cette action de l'enchaînement hydrazinique avec le nickel Raney est à rapprocher de celle d'autres récepteurs d'hydrogène, étudiés par R. Paul (³).

Conclusion. — Nous avons étudié des phénomènes d'hydrogénation par le nickel Raney sans apport d'hydrogène moléculaire.

Par ailleurs, nos résultats semblent justifier l'hypothèse d'un échange d'hydrogène provoqué par le nickel Raney et laissent espérer une préparation intéressante des dicétones par déshydrogénation des cétols.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Réflexions sur le sol et réflexions successives dans les mirages. Faux mirages.* Note (¹) de M. **Jean Lacaze**, présentée par M. Charles Maurain.

I. La théorie classique des mirages les attribue à la réflexion totale sur des couches d'air avoisinant le sol. Elle n'est donc valable que dans le cas où la

---

(³) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1319.

(¹) Séance du 9 avril 1947.

surface du sol est, sur une grande étendue, suffisamment plane pour que le gradient de température soit à peu près le même, en tous points d'égales hauteurs au-dessus du sol, dans les basses couches de l'atmosphère.

II. L'observation montre que l'on aperçoit des mirages dans des régions accidentées, quelquefois assez fortement comme la partie du Hoggar comprise entre Arak et In-Eker, et qu'il est impossible d'y admettre la théorie classique, sauf dans des cas très rares.

III. La plus grande partie des mirages observés dans ces régions se produisent à toute heure de la période diurne du jour (en accord avec les constatations de M. Lelubre, géologue) et se présentent comme des réflexions de crêtes militaires sur les glacis antérieurs (de faibles pentes). Or, ces glacis sont, le plus fréquemment, formés :

soit d'une mince pellicule de boue sèchée, pouvant être incrustée de petit gravier à grains de grosseurs voisines;

soit d'une couche à peu près plate et uniforme de cailloux fortement patinés.

Dans les deux cas, on constate, en observant la diffusion des rayons solaires, que la surface possède pour la lumière, et quelle que soit l'heure, un coefficient de réflexion anormalement élevé (comme certaines routes goudronnées ou bétonnées).

Il est certain que ces glacis ne peuvent constituer de véritables miroirs pour de petits objets. Mais il n'en est plus de même pour des objets dont une dimension au moins est du même ordre de grandeur que les dimensions des glacis (centaines de mètres).

IV. Même dans les régions accidentées, on peut apercevoir en mirages les images de montagnes éloignées (ordre de 100^{km}), mais visibles. Ni la théorie classique ni l'explication précédente ne peuvent en rendre compte.

Mais, l'existence d'une inversion de température au niveau de la tropopause conduit à faire intervenir la possibilité de réflexion totale sur une couche de la basse stratosphère, ou même, éventuellement, sur une couche troposphérique (deuxième tropopause de M. Queney) dans le cas de nébulosité nulle très fréquent, surtout en hiver, au Sahara (persistance anticyclonique).

Il semble ainsi qu'un certain nombre de mirages s'expliquent par réflexions successives sur le sol S (ou sur des couches d'air très voisines du sol) et sur des couches d'air élevées A, l'image étant droite si la première réflexion a lieu sur S et la dernière sur A, ou vice versa, l'image étant renversée si la première et la dernière réflexion ont toutes deux lieu sur S ou sur A (chemins optiques en forme de courbes en cloche).

V. L'explication proposée rend compte de l'existence d'images droites dans les mirages, ce que ne peut faire la théorie classique, et de la vision d'objets tellement éloignés que leurs observateurs n'ont pas été crus; le coefficient de transparence de l'atmosphère saharienne est en effet parfois tel que la

visibilité n'est limitée que par l'insuffisance d'acuité de l'œil et ne peut être chiffrée.

VI. On ne peut considérer comme mirage le phénomène d'*inondation de l'horizon*, irradiation due à la diffusion de la lumière solaire par les crêtes militaires, et qui a pour effet de déformer la vision *directe* des objets plus lointains, jusqu'à les faire apparaître comme détachés du sol.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur la circulation des auxines dans le sens basal-apical*. Note de M. **François Nystérakis**, présentée par M. Joseph Magrou.

Dans une Note antérieure (1) nous avons établi que, dans la Vigne, la circulation des hormones pouvait être basifuge. Les expériences, que nous avons réalisées, en 1946 et 1947, par d'autres méthodes, nous ont permis de confirmer cette hypothèse.

1° Nous avons introduit, à plusieurs reprises, un cristal d'acide indol-β acétique mesurant $300 \times 350 \times 500^{\mu}$, soit dans le second ou le troisième entre-nœud, compté à partir de l'extrémité, de tiges de Vigne de l'espèce *Riparia*, soit dans le pétiole de feuilles en voie de croissance.

Le plus souvent, 24 heures après, le limbe des deux ou trois feuilles situées au-dessus du point d'introduction s'enroule fortement suivant la nervure médiane, comme si la feuille était attaquée par *Byctiscus betulæ* L.; deux à trois jours plus tard, les feuilles en question s'étalent de nouveau, reprenant leur aspect normal. Il en est de même lors de l'introduction de cristaux dans le pétiole, mais l'enroulement n'intéresse que le limbe de ce dernier. Cette réaction des feuilles se produit quelle que soit l'espèce de Vigne étudiée, mais elle est moins accentuée et plus tardive chez les espèces autres que *Riparia*, traitées de la même façon; il s'agit peut-être d'une différence de sensibilité des cellules vis-à-vis des auxines.

2° En avril, nous avons préparé des solutions gélosées à 20 °/₀₀, dont certaines contenaient 1 °/₀₀, d'autres 1 ¹⁰/₀₀ d'acide indol-β acétique; ces différents milieux ont été stérilisés par la chaleur.

Nous avons ensuite réparti dans des boîtes de Petri une couche de gélose stérilisée sans auxine, d'une épaisseur de 3^{mm}, sur laquelle nous avons juxtaposé verticalement des fragments de tiges de *Riparia Gloire de Montpellier*, correspondant aux 1er, 2e et 3e entre-nœuds en voie de croissance (comptés à partir de l'extrémité de la tige).

Quatre boîtes de Petri (série A) ont reçu chacune 500 fragments d'une longueur de 7^{mm} chacun, enfoncés verticalement d'une profondeur de 1^{mm} environ dans le substratum.

(1) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1177.

Dans deux des boîtes les fragments étaient disposés dans le sens normal, leur partie naturellement basale étant introduite dans la gélose; dans les deux autres ils étaient placés en sens inverse, leur région normalement apicale plongeant dans la gélose.

Nous avons posé sur la section libre de chaque fragment un petit carré de gélose de 2^{mm} d'épaisseur, contenant 1 $^{0}/_{00}$ d'acide indol-β acétique, de telle sorte qu'à la fin de cette opération tous les carrés étaient juxtaposés et formaient une couche continue de gélose auxinée à la surface des 500 fragments. Les boîtes étaient fermées et placées dans une étuve à 18°, à l'obscurité.

Quatre autres boîtes ont été préparées de la même facon (série B), mais les fragments ne mesuraient que 3^{mm} et la couche de gélose appliquée sur leur section libre contenait 1 $^{10}/_{00}$ d'acide indol-β acétique; elles étaient placées dans les mêmes conditions que les précédentes.

Si la circulation de l'auxine par les tissus vivants, généralement considérée comme basipète, peut être aussi basifuge, cette substance doit, dans les deux séries d'expériences, passer, par la voie des fragments, de la gélose supérieure dans celle qui recouvre le fond de la boîte. C'est, en effet, ce qui arrive.

Dans le série A (gélose auxinée à 1 $^{0}/_{00}$), la forte dose d'auxine provoque une intoxication rapide des cellules de la partie supérieure des fragments sur une longueur de 2 à 3^{mm}. Il est facile de mettre cette intoxication en évidence de très bonne heure par les colorations vitales et de la constater macroscopiquement, au bout de 6 à 10 heures, par la coloration de la partie intoxiquée et par la perte de sa turgescence.

Douze heures après l'application de la couche auxinée, les réactions de l'acide indol-β acétique nous ont permis de noter de très faibles doses de cette substance dans la couche inférieure de gélose. La mort rapide des cellules à une certaine distance du point d'application empêche la migration de la plus grande partie de l'hormone dans le substratum. Il faut noter que l'intoxication intéressait les cellules de tous les fragments de tiges et que la couche inférieure des quatres boîtes contenait la même dose d'auxine, quel que fût le sens de la disposition de ces fragments, ce qui démontre que ce sens n'exerce aucune influence sur le nombre des cellules intoxiquées et sur la diffusion de l'acide.

Dans la série B (gélose auxinée à 1 $^{10}/_{00}$), pas d'intoxication et une forte proportion de l'auxine passe dans la gélose substratum. Les dosages effectués 48 heures après l'application de la gélose auxinée nous ont permis de constater que 50 à 60 % de la teneur en acide indol-β acétique étaient passés dans la gélose inférieure.

Ces expériences apportent de nouveaux arguments en faveur de notre hypothèse sur la circulation des auxines dans le sens basal-apical.

MYCOLOGIE. — *Note préliminaire sur la polarité sexuelle et sur les caractères du mycélium haploïde de plusieurs Homobasidiomycètes.* Note de M. **Yen Hsun Chu**, présentée par M. Joseph Magrou.

Parmi les sporées qui sont à l'origine de nos recherches, quelques-unes nous ont été envoyées de Paris par M. H. Romagnesi, mais la plupart proviennent des carpophores recueillis aux environs de Lyon et de Besançon et déterminés par M. le Professeur R. Kühner. Grâce à l'hospitalité qui nous a été offerte à l'automne 1946 à l'Institut Botanique de Besançon, nous avons pu tirer parti de la riche flore mycologique du Jura. Les spores de plus de 200 espèces de cette région ont été ensemencées sur milieu à l'extrait de malt; un mycélium a été obtenu pour 60 espèces à partir de semis denses, pour 25 seulement à partir de semis lâches. A l'exception de *Coprinus Patouillardi*, toutes les espèces suivantes ont un mycelium secondaire pourvu d'anses d'anastomose; c'est ce critère de l'état diploïde qui nous a servi pour déterminer leur polarité sexuelle. Nous avons en outre étudié le comportement nucléaire des mycéliums primaires, ce qui avait été rarement fait jusqu'ici.

Pleurodon (*Hydnum*) *auriscalpium*. — Tétrapolaire. Haplonte à articles uninucléés; certains articles terminaux plus ou moins longuement lancéolés ressemblent à des chlamydospores par leur contenu farci de petites gouttelettes brillantes.

Merulius rufus. — Bipolaire. Hyphes haploïdes remarquablement grosses à articles multinucléés. Certaines arborescences se désarticulent en oïdies.

Spongipellis (*Polypurus*) *spumeus*. Tétrapolaire. Haplontes régulièrement uninucléés, produisant comme les diplontes des chlamydospores bien différenciées.

Un *Omphalia* du groupe *rustica*, mais qui n'est pas l'espèce décrite sous ce nom par M. Kühner, nous a donné une dizaine d'haplontes que nous n'avons pu faire copuler. *O. Mairei* est hétérothallique, probablement tétrapolaire. Les haplontes de ces deux espèces sont toujours uninucléés.

Mycena ætites, maculata, polygramma, vulgaris : tétrapolaires ; *M. avanacea* et *epipterygia* : hétérothalliques, probablement tétrapolaires. Les haplontes de ces six espèces sont tous uninucléés ; ils montrent souvent une tendance à se ramifier, de façon à constituer par endroits des arborescences touffues. *M. maculata* et *vulgaris* colorent fortement le milieu en brun sale et produisent de grosses cellules irrégulièrement globuleuses.

Rhodopaxillus (*Tricholoma*) *nudus*. Hétérothallique. Haplontes à articles uninucléés.

Aucune des espèces qui précèdent, toutes leucosporées, ne nous a montré d'oïdies, excepté *Merulius rufus*. Les formations conidiennes semblent beaucoup plus fréquentes chez les chromosporées.

Hebeloma circinans. Tétrapolaire. Haplontes uninucléés à oïdies en chaînes et articles plus ou moins chlamydosporoïdes de petite taille.

Conocybe (*Galera*) *spicula* et *tenera*. Tétrapolaires. Haplontes à gros articles uninucléés, avec de nombreuses hyphes relativement grêles et plus ou moins spiralées, qui se segmentent en oïdies en chaînes. Quoique voisines, ces deux espèces ne s'hybrident pas.

Conocybe coprophila Kühner, fructifie très fréquemment en culture monosperme, semble cependant hétérothallique. Mêmes oïdies que les deux *Conocybe* précédents.

Flammula conissans sensu Lange et *gummosa*. Tétrapolaires. Haplontes à articles plurinucléés, avec oïdies en chaînes courtes et groupées. Chlamydospores bien différenciées, abondantes sur les mycéliums primaire et secondaire.

Hypholoma dispersum. Tétrapolaire. Haplontes uninucléés, sans oïdies.

Psilocybe (*Naucoria*) *crobula*. Hétérothallique. Oïdies en chaînes aux haplontes.

Stropharia squamosa. Des spores obtenues d'un carpophore dont le bouturage a donné à M. Kühner un mycélium binucléé à boucles, n'ont donné que des haplontes à articles contenant un à trois noyaux, qui ont refusé de copuler entre eux. Sans doute les spores de certains sexes n'avaient-elles pas germé.

Psathyrella fragilissima Lange, *microrhiza*, *bifrons*, *pseudobifrons* Romagn., *prona*. Tétrapolaires. Haplontes nucléés donnant souvent des touffes de conidies munies d'une cloison au milieu. Chez *P. bifrons* et *pseudobifrons*, ces conidies bicellulaires sont disposées en véritables régimes rappelant ceux des bananiers.

Coprinus impatiens. Bipolaire, et *lagopus* type (forme terricole à spores non globuleuses). Tétrapolaire. Haplontes ayant de un à cinq noyaux selon les articles. Ceux de *C. impatiens* produisent des oïdies d'abord liées deux à deux bout à bout, rappelant les conidies bicellulaires des *Psathyrella* précédents.

Coprinus gonophyllus. Bipolaire. Haplontes uninucléés produisant des conidies en chaînes courtes et groupées.

Coprinus Patouillardi. Mycélium cénocytique sans boucles. Fructifie régulièrement en cultures monospermes.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Différenciation du corps de Bidder, chez* Bufo vulgaris, *à la suite d'un traitement hormonal masculinisant* (*propionate de testostérone*). Note de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Maurice Caullery.

Le mécanisme de la différenciation des gonades chez les Vertébrés est lié, pour certains auteurs ([1]), à l'action directe de substances hormonales, dont la nature est voisine, sinon identique, aux hormones sexuelles contrôlant les caractères sexuels secondaires. Pour un second groupe d'auteurs ([2]), la diffé-

---

([1]) Et. Wolff et A. Ginglinger, *Arch. Anat. Hist. Embryol.*, 20, 1935, p. 219.

([2]) E. Witschi, *Sex and internal Secretions*, Chap. IV, p. 145, 2e édit., 1939.

renciation sexuelle résulte de l'action de substances embryonnaires libérées par le couple médullo-cortical de la gonade embryonnaire. Les hormones sexuelles n'interviendraient qu'en interférant avec l'action fondamentale des inducteurs embryonnaires.

Le choix entre ces deux interprétations est difficile, parce que l'on ne connaît pas actuellement les inducteurs embryonnaires, dont on suppose la nature par des considérations indirectes. Nous avons tenté de faire avancer la question en tirant parti des dispositions embryologiques réalisées chez le Crapaud. Chez *Bufo vulgaris*, la région antérieure de la gonade, dans les deux sexes, est constituée uniquement par du tissu cortical. Cette région donne toujours une formation ovarienne, le corps de Bidder. C'est seulement au-dessous de cette région biddérienne qu'apparaissent les cordons médullaires, s'enfonçant en coin dans la glande et qu'entoure du tissu cortical. Là se différenciera la gonade fonctionnelle; testicule ou ovaire, conformément au sexe génétique de l'individu. Selon Witschi, le développement tardif de la gonade par rapport au corps de Bidder traduirait précisément l'antagonisme médullo-cortical. Dès lors, une question se pose. Peut-on, en apportant à un embryon de Crapaud de l'hormone mâle, neutraliser et éventuellement inverser l'évolution du corps de Bidder, qui normalement ne possède pas de tissu médullaire ? En d'autres termes, l'hormone mâle peut-elle se substituer intégralement à l'inducteur embryonnaire de la masculinisation (tissu médullaire), absent dans la zone biddérienne. Un résultat positif plaiderait évidemment en faveur de l'interprétation de Wolff; un résultat négatif, sans être, nous le verrons, décisif, s'inscrirait dans le sens des vues de Witschi.

L'expérience suivante a été réalisée.

La ponte d'un couple de *Bufo vulgaris*, provenant de Toulouse, est récoltée le 18 mars 1939. La fin des branchies externes est notée le 31 mars 1939. Un lot de 80 têtards est retenu, dont 68 achèveront leur métamorphose. Ces animaux reçoivent, en trois injections (1, 15, 30 avril), du propionate de testostérone, dosé à 10^{mg} pour 1^{cm^3}, à raison de $0^{mg},10$ environ par têtard. La métamorphose du lot s'achève entre le 13 et le 18 mai; l'âge des têtards, à ce stade, est donc de 56 à 61 jours. La température de l'élevage a oscillé entre 18° et 20°. Par ailleurs, un lot de témoins est élevé dans les mêmes conditions. A la métamorphose, 14 témoins sont sacrifiés. Leur corps de Bidder a la structure habituelle.

18 animaux de la série ayant reçu l'hormone mâle sont sacrifiés à la métamorphose. Ces animaux ont donc été soumis, pendant toute la vie larvaire, au cours de laquelle se différencie le corps de Bidder, à l'induction masculinisante de l'hormone mâle ([3]).

L'étude des animaux traités a montré que l'ensemble de la gonade est constitué par un corps de Bidder très net, de forme ovoïde, mesurant en moyenne de 0,5 à $0^{mm},7$ de long, sur 0,3 à $0^{mm},5$ de large, auquel fait suite

([3]) Le reste de la série, mis en cage d'élevage, n'a pu être suivi, à cause des événements militaires de l'été de 1939. Seulement 6 des animaux ont été autopsiés, à l'âge de 104-115 jours. Leur corps de Bidder était un ovaire.

une mince bande représentant la future gonade fonctionnelle. A ce stade, la bandelette mesure environ 1^{mm} de long. L'aspect macroscopique est le même que chez les témoins.

L'étude histologique des animaux traités révèle que le corps de Bidder est un ovaire compact bourré d'auxocytes. A l'apex de ce corps et sur les régions latérales, on observe parfois des nids d'ovocytes en préméiose. Ces formations dominent peu à peu dans la partie arrière du corps et l'on passe assez rapidement à la région indifférenciée, où s'organise la future gonade, dont le sexe ne peut être identifié à ce stade. L'aspect est sensiblement le même que chez les témoins.

Par conséquent, dans les conditions de l'expérience, un traitement masculinisant s'est révélé incapable d'inverser ou d'altérer la différenciation sexuelle du corps de Bidder. Cette observation est à rapprocher de celle de E. Padoa et L. Picchi (1946) ([4]), qui, traitant des têtards de *Bufo vulgaris* par des solutions aqueuses d'hormone folliculaire (œstrone), n'ont pas altéré la différenciation qualitative du corps de Bidder, qui reste un ovaire, dont le volume est cependant réduit. Or, un tel traitement est masculinisant chez *Rana esculenta* et *Rana temporaria*.

Le résultat négatif obtenu dans les expériences de Padoa et de nous-même n'est pas aussi facile à interpréter que le serait un résultat positif. On peut toujours mettre en cause une action insuffisante de l'hormone, par exemple. De plus, il resterait à voir ce que devient la vraie gonade soumise à un traitement masculinisant. Sous ces réserves et si l'on garde dans l'esprit la labilité de la différenciation sexuelle des Amphibiens, la facilité avec laquelle un traitement masculinisant altère ou inverse chez eux la gonade, les résultats rapportés plaident incontestablement en faveur des considérations indirectes développées par E. Witschi et qui mettent l'accent sur le rôle d'inducteurs embryonnaires dans la différenciation des gonades chez les Vertébrés.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la formation de la thyroxine et de ses précurseurs dans les iodoprotéines.* Note de MM. **Jean Roche**, **Raymond Michel** et Mlle **Marcelle Lafon**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'action de l'iode sur les protéines conduit à la fixation de l'halogène au cycle de certains acides aminés (tyrosine, histidine, tryptophane) et à la formation de thyroxine (Blum et Strauss, Bauer et Strauss, Ludwig et von Mutzenbecher, Reineke et Turner), et l'on peut envisager avec C. R. Harington ([1]) que cette dernière prend naissance à partir de la tyrosine, dont les dérivés monoiodé et diiodé ([2]) ont été isolés avec elle ([2]), ([3]) des

([4]) *Monit. Zool. Ital.*, 55, 1946, p. 57.

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, **132**, B, 1944, p. 224, et *Bull. Soc. Chim. biol.*, **149**, 1946, p. 24.

([2]) W. Ludwig et P. von Mutzenbecher, *Z. f. physiol. Chem.*, **258**, 1939, p. 195.

([3]) E. P. Reineke et C. W. Turner, *J. of biol. Chem.*, **149**, 1943, p, 555.

iodoprotéines. Il nous a paru que la formation des trois acides aminés halogénés pourrait être étudiée grâce aux méthodes de dosage de ces corps que nous avons antérieurement décrites ([4]). Nous avons poursuivi dans ce but des recherches sur la teneur en monoiodotyrosine, en diiodotyrosine et en thyroxine de protéines réagissant dans des conditions bien définies avec des quantités croissantes d'halogène, espérant acquérir ainsi des données précises sur la genèse de la thyroxine à partir de ses précurseurs.

De la caséine (Vache) et de la thyroglobuline (Porc) ont été soumises à l'action de quantités diverses d'iode comprises entre 0,95 et 10,0 atomes I par molécule de tyrosine présente. Deux séries d'expériences, dans lesquelles on a réalisé des milieux de potentiels oxydants divers, ont été poursuivies. La première a comporté l'ioduration des protéines à pH 7,8 selon E. P. Reineke et C. W. Turner ([5]) (action de l'iode en poudre, à 37° jusqu'à fixation totale de l'halogène, suivie d'un chauffage à 70° pendant 20 heures à l'air libre et sous agitation mécanique, le pH du milieu étant maintenu à 7,8 au moyen d'additions de bicarbonate de sodium).

Dans la seconde, nous avons fait agir des solutions iodo-iodurées sur les protéines en présence d'ammoniaque à 5 % à 0° pendant 12 heures. Les iodoprotéines obtenues, précipitées à pH = 4,8 — 5,0, ont été dialysées jusqu'à disparition totale d'I^- et séchées sous vide sulfurique. Elles ont fait l'objet de dosages d'azote (microkjeldahl), d'iode (Leipert), de monoidotyrosine, de diiodotyrosine, de thyroxine (Michel et Roche) et de tyrosine (Lugg). On trouvera ci-dessous les résultats obtenus sur des iodocaséines.

Tableau I. — *Modifications des teneurs en azote, en iode, en tyrosine, en monoiodotyrosine, en diiodotyrosine et en thyroxine de la caséine en fonction de son ioduration progressive.*

Atomes I mis en œuvre par mol. de tyrosine.	N (%).	I (%).	Tyrosine (%).	Monoiodo-tyrosine (%).	Diiodo-tyrosine (%).	Thyroxine (%).
0........	15,62	0	7,20	0	0	0
I. — *Action de l'iode en milieu bicarbonaté* (pH = 7,8).						
0,95......	13,20	1,95	4,53	2,22	1,04	0,22
2,83......	12,40	5,12	1,10	6,00	2,97	0,47
4,50......	12,60	6,76	0,20	3,63	4,23	1,45
6,90......	12,00	8,08	0,10	1,66	6,52	1,66
10,00......	11,92	7,93	traces	traces	5,50	0,85
II. — *Action de l'iode en milieu ammoniacal.*						
1,00......	14,08	1,62	4,19	2,35	0,49	0,42
2,75......	12,45	4,67	0,85	6,95	1,82	0,65
4,50......	12,30	7,85	0,10	6,22	3,76	1,06
7,00......	11,95	11,50	traces	0,80	9,30	1,65
10,00......	11,92	11,10	0	0	9,60	1,85

L'étude des iodocaséines et celle des iodothyroglobulines, dont nous ne pou-

([4]) J. Roche et R. Michel, *Biochim. et biophys.* Act, 1, 1947 (sous presse).
([5]) *J. of. biol. Chem.*, 161, 1945, p. 613.

vons présenter ici les résultats en détail, permettent les conclusions suivantes :

1° De la monoiodotyrosine se forme en abondance à partir de la tyrosine lorsque les protéines sont soumises à l'action de quantités relativement faibles d'iode (3-4 atomes I par molécule de l'acide aminé), alors que la diiodotyrosine prend naissance aux dépens de son précurseur monoiodé en présence d'un excès d'halogène.

2° Un optimum du rendement en thyroxine se manifeste lorsque l'on met en œuvre 6 à 7 atomes d'iode par molécules de tyrosine à pH = 7,8 et en milieu bicarbonaté. Il en est ainsi dans le cas de la caséine, étudié antérieurement à nous par Reineke et Turner, dont nous confirmons l'observation, comme dans celui de la thyroglobuline. Une quantité plus grande d'iode provoque la destruction partielle de la thyroxine et, à un degré moindre, de la diiodotyrosine en milieu bicarbonaté à pH = 7,8. Ce dernier processus paraît dû à une oxydation, laquelle ne se manifeste qu'avec une très faible intensité en milieu ammoniacal; les réactions de substitution prédominent alors, mais affectent dans une plus large mesure l'ensemble des acides aminés cycliques.

3° Dans la caséine comme dans la thyroglobuline, une fraction relativement faible de la tyrosine fixe de l'iode dans un premier temps et se transforme en thyroxine dans un second. La plus grande partie de l'acide aminé fixe deux atomes d'iode par molécule, mais ne participe pas ensuite à la réaction génératrice de l'hormone, et cela sans doute en raison de sa position dans les chaînes peptidiques. *La teneur en tyrosine des protéines ne détermine donc pas à elle seule l'aptitude de celles-ci à donner naissance à de la thyroxine. La structure des protéines joue également un rôle dans le déterminisme de cette propriété* et la thyroglobuline ne paraît présenter à cet égard aucun caractère adaptatif. Il est probable que le système enzymatique du corps thyroïde est, bien plus que son substrat, à l'origine de la spécificité physiologique de cet organe.

A 16h l'Académie se forme en Comité secret. L. B.

La séance est levée à 16h35m.

ERRATA.

(Séance du 21 avril 1947.)

Note de M. *Albert Raynaud*, Présence de bourgeons prostatiques chez les fœtus femelles de Mulot (*Apodemus sylvaticus* L.) provenant de mères qui ont été ovariectomisées au cours de la gestation et qui ont reçu des injections de progestérone.

Page 1189, *remplacer* les 5e et 6e lignes par les suivantes :
peut-être par action locale de substances diffusibles), le développement des deux bourgeons prostatiques.